

S S1 or S2 or S3 or S4

1 S1

4 S2

4 S3

1 S4

S5

10 S1 OR S2 OR S3 OR S4

?t /7/all

5/7/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

013262148 **Image available**

WPI Acc No: 2000-434053/200038

Preparation of alpha-olefin random copolymer with transition metal imine compound-containing catalyst, with high productivity

Patent Assignee: MITSUI CHEM INC (MITA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000143717	A	20000526	JP 98323649	A	19981113	200038 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98323649 A 19981113

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000143717	A		56	C08F-004/70	

Abstract (Basic): JP 2000143717 A

NOVELTY - Preparation of alpha-olefin random copolymer comprises copolymerizing at least two kinds of alpha-olefin having at least 3 carbons in the presence of catalyst which consists of a transition metal imine compound, organic metal compound, organic aluminiumoxy compound and/or a compound forming ion pair by reacting with transition metal imine compound.

DETAILED DESCRIPTION - The transition metal imine compound is of formula (I):

M=transition metal atom belonging to the 8-11 group in the periodic table;

R1-R4=H, halogen, halogenated hydrocarbon, hydrocarbon, heterocyclic compound residue or a group containing O, N, B, S, P, Si, Ge or Sn;

R5, R6=halogen, halogenated hydrocarbon, hydrocarbon, heterocyclic compound residue, residue or a group containing O, N, B, S, P, Si, Ge or Sn;

X=H, halo, 1-20C hydrocarbon, 1-20C halogenated hydrocarbon or group containing O, S or Si;

Y=atom belonging to the 15 or 16 group in the periodic table;

n=number of valency of M;

R1+R5, R2+R6, R1+R3, R2+R4, R3+R4 complete each ring.

USE - None given.

ADVANTAGE - The method produces alpha-olefin random copolymer having narrow distribution of molecular weight in high productivity.

pp; 56 DwgNo 0/1

Derwent Class: A17

International Patent Class (Main): C08F-004/70

International Patent Class (Additional): C08F-010/00

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-143717

(P 2 0 0 0 - 1 4 3 7 1 7 A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000. 5. 26)

(51) Int. Cl. ⁷

C08F 4/70

10/00

識別記号

F I

C08F 4/70

10/00

ターマコード (参考)

4J028

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全56頁)

(21) 出願番号 特願平10-323649

(22) 出願日 平成10年11月13日 (1998. 11. 13)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 土肥 靖

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72) 発明者 高木 幸浩

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(74) 代理人 100075524

弁理士 中嶋 重光 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 α -オレフィンランダム共重合体の製造方法

(57) 【要約】

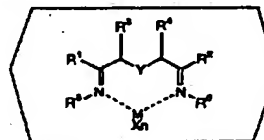
【課題】優れた重合活性を有する遷移金属イミン化合物を含む触媒を用いて高い生産性で α -オレフィンランダム共重合体が得られる製造方法を提供すること。

【解決手段】 (A) 特定の遷移金属イミン化合物と、

(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3) 遷移金属イミン化合物

(A) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下に、炭素数3以上の α -オレフィンから選ばれる少なくとも2種以上の α -オレフィンを共重合させることを特徴とする α -オレフィンランダム共重合体の製造方法。

(A) 遷移金属成分



M: 周期表第8~11族の遷移金属
R¹ ~ R²: H、ハロゲン、炭化水素基など
Y: 周期表第15又は16族元素
n: Mの価数
X: H、ハロゲン、炭化水素基など

(B) 有機金属成分

有機金属化合物

有機アルミニウムオキシ化合物

遷移金属イミン化合物と反応して
イオン対を形成する化合物

(C) 第3成分

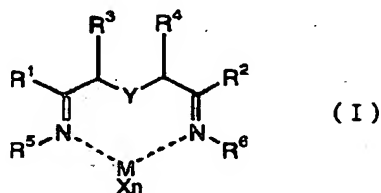
(微粒状担体)

α -オレフィン

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(I)で表される遷移金属イミン化合物と、(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3) 遷移金属アミド化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下に、炭素数が3以上の α -オレフィンから選ばれる少なくとも2種以上の α -オレフィンを共重合させることを特徴とする α -オレフィンランダム共重合体の製造方法；

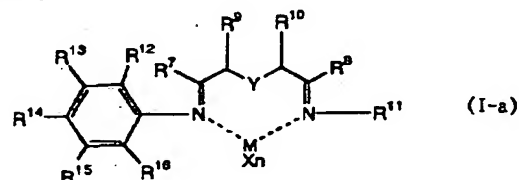
【化1】



(式中、Mは周期表第8～11族の遷移金属原子を示し、R1～R4は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン化炭化水素基、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、硫黄含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基などを示し、R5、R6は、互いに同一でも異なってもよく、ハロゲン原子、ハロゲン化炭化水素基、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、硫黄含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基などを示し、またR1とR5、R2とR6、R1とR3、R2とR4およびR3とR4は、それぞれ互いに連結して環を形成していてもよく、nは、Mの価数を示し、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基などを示し、nが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよい。Yは周期表第15族または第16族の原子を示す。)

【請求項2】 遷移金属イミン化合物が下記一般式(I-a)で表される化合物である請求項1記載の方法。

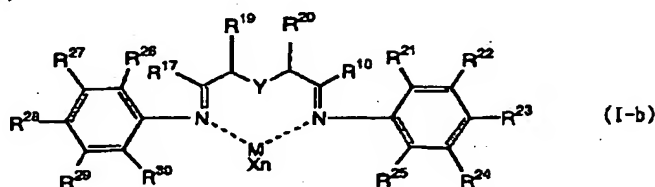
【化2】



10 (式中、M、X、Yおよびnは前記と同様であり、R7～R10は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アリーロキシ基、チオアリーロキシ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホニル基、メルカプト基およびヒドロキシ基から選ばれた基を示し、R7とR9、R8とR10、R8とR11、R9とR10の各々が互いに連結して芳香族環、脂肪族環や窒素原子や硫黄原子、酸素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよく、R12～R16は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホニル基、メルカプト基およびヒドロキシ基から選ばれた基を示す。)

【請求項3】 遷移金属イミン化合物が下記一般式(I-b)で表される化合物である請求項1記載の方法。

【化3】



(式中、M、X、Yおよびnは前記と同様であり、R17～R20は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アリーロキシ基、チオアリーロキシ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、ア

ミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホニル基、メルカプト基およびヒドロキシ基から選ばれた基を示し、R17とR19、R18とR20、R19とR20の各々が互いに連結して芳香族環、脂肪族環や窒素原子や硫黄原子、酸素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有しててもよく、

く、R21~R30は、互いに同一でも異なっているもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アリーロキシ基、チオアリーロキシ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホニル基、メルカプト基およびヒドロキシ基から選ばれた基を示す。)

【請求項4】炭素数が3以上の α -オレフィンから選ばれる少なくとも2種以上の α -オレフィンが、炭素数3ないし8の α -オレフィンと他の炭素数3ないし20 α -オレフィンとの組合せを含む α -オレフィンである請求項1から3のいずれかに記載された方法。

【請求項5】炭素数が3以上の α -オレフィンから選ばれる少なくとも2種以上の α -オレフィン α -オレフィンが、プロピレンと炭素数4ないし8の α -オレフィンとの組合せ、またはブテンと炭素数5ないし10の α -オレフィンとの組合せである請求項1から4のいずれかに記載された方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、 α -オレフィンランダム共重合体の製造方法に関し、さらに詳しくは、特定の遷移金属イミン化合物を含む触媒の存在下に α -オレフィンを共重合させて α -オレフィンランダム共重合体を製造する方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】オレフィン重合用触媒としては、いわゆるカミンスキー触媒がよく知られている。この触媒は非常に重合活性が高く、分子量分布が狭い重合体が得られるという特徴がある。

【0003】このようなカミンスキー触媒に用いられる遷移金属化合物としては、たとえばビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド(特開昭58-19309号公報)や、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド(特開昭61-130314号公報)などが知られている。また重合に用いる遷移金属化合物が異なると、オレフィン重合活性や得られたポリオレフィンの性状が大きく異なることも知られている。

【0004】さらに最近新しいオレフィン重合用触媒としてたとえば特開平8-245713号公報には、チタン-窒素結合を有するチタンアミド化合物とアルミノキサンからなるオレフィン重合用触媒が提案されている。

【0005】また、Organometallics 1996, 15, 562-569 には、[Mes₂BNCH₂CH₂NBMes₂]-2で示されるビス(ポリルアミド)配位子を有する周期表4族の有機金属錯体が記載され、この錯体はエチレン重合活性を僅か

に示すことが記載されている。

【0006】ところで一般にポリオレフィン、機械的特性などに優れているため、各種成形体用など種々の分野に用いられているが、近年ポリオレフィンに対する物性の要求が多様化しており、様々な性状のポリオレフィンが望まれている。また生産性の向上も望まれている。このような状況のもと遷移金属アミド化合物を含む触媒を用いて高い重合活性で、優れた性状を有するポリオレフィンとくに α -オレフィンランダム共重合体を製造する方法の出現が望まれている。

【0007】

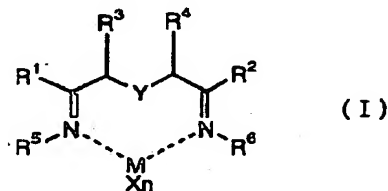
【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、遷移金属アミド化合物を含む触媒を用いて高い生産性で α -オレフィンランダム共重合体が得られる製造方法を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】本発明に係る α -オレフィンランダム共重合体の製造方法は、(A)下記一般式(I)で表される遷移金属イミン化合物と、(B)(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)遷移金属アミド化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下に、炭素数3以上の α -オレフィンから選ばれる少なくとも2種の α -オレフィンを共重合させることを特徴としている。

【0009】

【化4】



【0010】式中、Mは周期表第8~11族の遷移金属原子を示し、R1~R4は、互いに同一でも異なっているもよく、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン化炭化水素基、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、硫黄含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基などを示し、R5、R6は、互いに同一でも異なっているもよく、ハロゲン原子、ハロゲン化炭化水素基、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、硫黄含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基などを示し、またR1とR5が互いに連結して環を形成していてもよく、R2とR6が互いに連結して環を形成していてもよく、R1とR3が互いに連結して環を形成していてもよく、R2とR4が互いに連結して環を形成していてもよく、R3とR4が互いに連結して環を形成していてもよく

く、nは、Mの価数を示し、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基などを示し、nが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよい。Yは周期表第15族または第16族の原子を示す。

【0011】

【発明の具体的な説明】以下、本発明に係る α -オレフィンランダム共重合体の製造方法について具体的に説明する。

【0012】本発明の製造方法では、 α -オレフィンを共重合させるに際して、触媒として、(A)下記一般式(I)で表される遷移金属イミン化合物と、(B)(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)遷移金属イミン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とが用いられる。

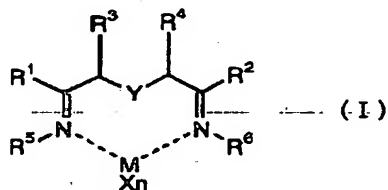
【0013】まず、本発明のオレフィン重合用触媒を形成する各成分について説明する。

(A) 遷移金属イミン化合物

本発明で用いられる(A)遷移金属イミン化合物は、下記一般式(I)で表される化合物である。

【0014】

【化5】



【0015】式中、Mは周期表第8～11族の遷移金属原子を示し、鉄、ルテニウム、オスニウム、コバルト、ロジウム、イリジウムなどの周期表第8、9族の遷移金属原子であることが好ましく、特に鉄、コバルトが好ましい。

【0016】R1～R4は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、硫黄含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基などを示す。

【0017】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0018】炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素原子数が1～20の直鎖または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、アントリルなどの炭素原子数が6～20のアリール基；これらのアリール基に前記

炭素原子数が1～20のアルキル基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロベニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0019】ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0020】ヘテロ環化合物としては、含窒素複素環、含酸素複素環、含イオウ複素環等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。酸素含有基としては、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボンキシ基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、酸無水物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。窒素含有基としては、アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、及び、アンモニウム塩等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。ホウ素含有基としてはボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。イオウ含有基としては、メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、チオアルコキシ基、チオアリーロキシ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシ基、ジチオカルボキシ基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。リン含有基としては、ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファート基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。ケイ素含有基としては、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シリルのシリルエーテル基、ケイ素置換アルキル基、ケイ素置換アリール基等が挙げられるが、これに限定されるものではない。ゲルマニウム含有基としては、炭化水素置換ゲルマニウム基、炭化水素置換ゲルマニウムのゲルマニウムエーテル基、ゲルマニウム置換アルキル基、ゲルマニウム置換アリール基等が挙げられるが、これに限定されるものではない。スズ含有基としては、炭化水素置換スタニル基、炭化水素置換スズのスタニルエーテル基、スズ置換アルキル基、スズ置換アリール基等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0021】またR1とR5、R2とR6、R1とR3、R2とR4、R3とR4各々が互いに連結して芳香族環、脂肪族環や窒素原子や硫黄原子、酸素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有してもよい。

【0022】nは、Mの価数を満たす数であり、具体的には1~8、好ましくは1~5、より好ましくは1~3の整数である。

【0023】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、nが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよい。

【0024】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭素原子数が1~20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロベンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

【0025】炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1~20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としては、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリールオキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0026】イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエ

ンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロロベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0027】ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

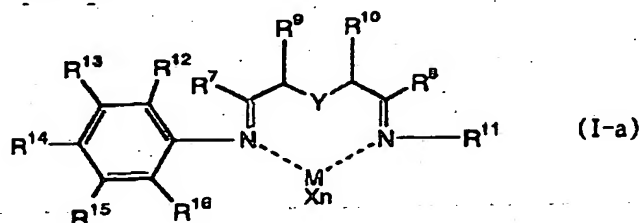
【0028】これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基またはスルフォネート基が好ましい。

【0029】Yは周期表第15族または第16族の原子を示し、具体的には窒素原子、リン原子、ヒ素原子、アンチモン原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子などが挙げられ、好ましくは窒素原子、酸素原子またはリン原子、さらに好ましくは窒素原子である。

【0030】本発明では、前記式(I)で表されるイミン化合物のうち、前記一般式(I)で表される遷移金属イミン化合物が下記一般式(I-a)で表される遷移金属イミン化合物である方が好ましい。

【0031】

【化6】



【0032】式中、Mは周期表第8~11族の遷移金属原子を示し、鉄、ルテニウム、オスニウム、コバルト、ロジウム、イリジウムなどの周期表第8、9族の遷移金属原子であることが好ましく、特に鉄、コバルトが好ましい。

【0033】R7~R10は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロ

ゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アリールオキシ基、チオアリールオキシ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホニル基、メルカプト基またはヒドロキシ

基などを示す。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0034】炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素原子数が1~20の直鎖もしくは分岐状のアルカン；ビニル、アリル、イソプロベニルなどの炭素原子数が2~20の直鎖もしくは分岐状のアルケン；プロパルギルなど炭素原子数が2~20の直鎖もしくは分岐状のアルキン；シクロプロパニル、シクロブタニル、シクロペンタニル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3から20の環状炭化水素；フェニル、ナフチル、シクロペンタジエニル、インデニル基などの炭素原子数が6~20のアリール基；また、これらに前記炭素原子数が1~20のアルキル基、炭素原子数が6~20のアリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基などの置換基が1~5個置換した置換アリール基などでも良い。

【0035】ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。

【0036】ヘテロ環化合物としては、ピリジン、ピリミジン、キノリン等の含窒素芳香環、フラン、ピラン等の含酸素芳香環、チオフェン等の含硫黄芳香環などがあり、またこれらのヘテロ元素を含む置換基を有しても良い。

【0037】炭化水素置換シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。

【0038】炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。

【0039】アルコキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが挙げられる。チオアルコキシ基として具体的には、チオメチル、チオエチル等が挙げられる。アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。チオアリーロキシ基として具体的には、チオフェニル、メチルチオフェニル、チオナフチル等が挙げられる。

【0040】アシル基として具体的には、ホルミル基、アシル基、ベンゾイル基、*p*-クロロベンゾイル基、*p*-メトキシベンゾイル基などが挙げられる。エステル基として具体的には、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、*p*-クロロフェノキシカルボニルなどが挙げられる。チオエステル基として具体的には、チオアセチル、チオベンゾイル、チオメトキシカルボニル、チオフェノキシカルボニル、などが挙げられる。

【0041】アミド基として具体的には、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*-メチルベンズアミドなどが挙げられる。イミド基として具体的には、アセトイミド、ベンズイミドなどが挙げられる。アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが挙げられる。イミノ基として具体的には、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが挙げられる。

【0042】スルホンエステル基として具体的には、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニルなどが挙げられる。スルホンアミド基として具体的には、フェニルスルホンアミド、*N*-メチルスルホンアミド、*N*-メチル-*p*-トルエンスルホンアミドなどが挙げられる。

【0043】R11は、互いに同一でも異なってもよく、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホニル基、メルカプト基またはヒドロキシ基などを示す。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0044】炭化水素基として具体的には、前述R7~R10と同様の基を示す。より具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素原子数が1~20の直鎖もしくは分岐状のアルカン；ビニル、アリル、イソプロベニルなどの炭素原子数が2~20の直鎖もしくは分岐状のアルケン；プロパルギルなど炭素原子数が2~20の直鎖もしくは分岐状のアルキン；シクロプロパニル、シクロブタニル、シクロペンタニル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3から20の環状炭化水素；フェニル、ナフチル、シクロペンタジエニル、インデニル基などの炭素原子数が6~20のアリール基；また、これらに前記炭素原子数が1~20のアルキル基、炭素原子数が6~20のアリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基などの置換基が1~5個置換した置換アリール基などでも良い。

【0045】ハロゲン化炭化水素基としては、具体的には、前述R7~R10と同様の基を示す。より具体的には、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。

【0046】ヘテロ環化合物としては、具体的には、前述R7~R10と同様の基を示す。より具体的には、ピリジン、ピリミジン、キノリン等の含窒素芳香環、フラン、ピラン等の含酸素芳香環、チオフェン等の含硫黄芳

香環などがあり、またこれらのヘテロ元素を含む置換基を有しても良い。

【0047】炭化水素置換シリル基として具体的には、前述R7~R10と同様の基を示す。より具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。

【0048】炭化水素置換シロキシ基として具体的には、前述R7~R10と同様の基を示す。より具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。

【0049】アルコキシ基として具体的には、前述R7~R10と同様の基を示す。より具体的には、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシなどが挙げられる。チオアルコキシ基として具体的には、前述R7~R10と同様の基を示す。より具体的には、チオメチル、チオエチル等が挙げられる。アリーロキシ基として具体的には、前述R7~R10と同様の基を示す。より具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。チオアリーロキシ基として具体的には、前述R7~R10と同様の基を示す。より具体的には、チオフェニル、メチルチオフェニル、チオナフチル等が挙げられる。

【0050】アシル基として具体的には、前述R7~R10と同様の基を示す。より具体的には、ホルミル基、アシル基、ベンゾイル基、p-クロロベンゾイル基、p-メトキシベンゾイル基などが挙げられる。エステル基として具体的には、前述R7~R10と同様の基を示す。より具体的には、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、p-クロロフェノキシカルボニルなどが挙げられる。チオエステル基として具体的には、前述R7~R10と同様の基を示す。より具体的には、チオアセチル、チオベンゾイル、チオメトキシカルボニル、チオフェノキシカルボニルなどが挙げられる。

【0051】アミド基として具体的には、前述R7~R10と同様の基を示す。より具体的には、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルベンズアミドなどが挙げられる。イミド基として具体的には、前述R7~R10と同様の基を示す。より具体的には、アセトイミド、ベンズイミドなどが挙げられる。アミノ基として具体的には、前述R7~R10と同様の基を示す。より具体的には、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが挙げられる。イミノ基として具体的には、前述R7~R10と同様の基を示す。より具体的には、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが挙げられる。

【0052】スルホンエステル基として具体的には、前述R7~R10と同様の基を示す。より具体的には、スル

ホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニルなどが挙げられる。スルホンアミド基として具体的には、前述R7~R10と同様の基を示す。より具体的には、フェニルスルホンアミド、N-メチルスルホンアミド、N-メチル-p-トルエンスルホンアミドなどが挙げられる。

【0053】またR7とR9、R8とR10、R8とR11、R9とR10の各々が互いに連結して芳香族環、脂肪族環や窒素原子や硫黄原子、酸素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有してもよい。

【0054】R12~R16は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホニル基、メルカプト基またはヒドロキシ基などを示す。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0055】炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素原子数が1~20の直鎖もしくは分岐状のアルカン；ビニル、アリル、イソプロベニルなどの炭素原子数が2~20の直鎖もしくは分岐状のアルケン；プロパルギルなど炭素原子数が2~20の直鎖もしくは分岐状のアルキン；シクロプロパニル、シクロブタニル、シクロペンタニル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3から20の環状炭化水素；フェニル、ナフチル、シクロペンタジエニル、インデニル基などの炭素原子数が6~20のアリール基；また、これらに前記炭素原子数が1~20のアルキル基、炭素原子数が6~20のアリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基などの置換基が1~5個置換した置換アリール基などでも良い。

【0056】ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。

【0057】ヘテロ環化合物としては、ピリジン、ピリミジン、キノリン等の含窒素芳香環、フラン、ピラン等の含酸素芳香環、チオフェン等の含硫黄芳香環などがあり、またこれらのヘテロ元素を含む置換基を有しても良い。

【0058】炭化水素置換シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。

【0059】炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。

【0060】アルコキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが挙げられる。チオアルコキシ基として具体的には、チオメチル、チオエチル等が挙げられる。アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。チオアリーロキシ基として具体的には、チオフェニル、メチルチオフェニル、チオナフチル等が挙げられる。

【0061】アシル基として具体的には、ホルミル基、アシル基、ベンゾイル基、*p*-クロロベンゾイル基、*p*-メトキシベンゾイル基などが挙げられる。エステル基として具体的には、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、*p*-クロロフェノキシカルボニルなどが挙げられる。チオエステル基として具体的には、チオアセチル、チオベンゾイル、チオメトキシカルボニル、チオフェノキシカルボニル、などが挙げられる。

【0062】アミド基として具体的には、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*-メチルベンズアミドなどが挙げられる。イミド基として具体的には、アセトイミド、ベンズイミドなどが挙げられる。アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが挙げられる。イミノ基として具体的には、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが挙げられる。

【0063】スルホンエステル基として具体的には、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニルなどが挙げられる。スルホンアミド基として具体的には、フェニルスルホンアミド、*N*-メチルスルホンアミド、*N*-メチル-*p*-トルエンスルホンアミドなどが挙げられる。

【0064】R12~R16のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であり、またR12~R16で示される基のうちの2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪族環、芳香族環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有してもよい。

【0065】*n*は、Mの価数を満たす数であり、具体的には1~8、好ましくは1~5、より好ましくは1~3の整数である。

【0066】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、*n*が2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよい。

【0067】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭

素、ヨウ素が挙げられる。炭素原子数が1~20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

【0068】炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1~20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としては、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0069】イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、*p*-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、*p*-クロロベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、*p*-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

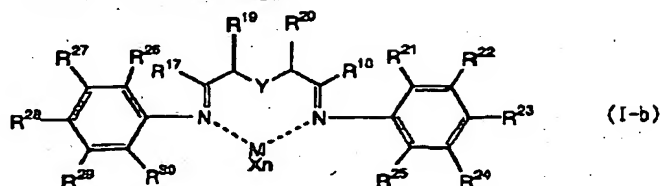
【0070】ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0071】これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基またはスルフォネート基が好ましい。

【0072】Yは周期表第15族の原子を示し、具体的に

は窒素原子、リン原子、ヒ素原子、アンチモン原子などが挙げられ、好ましくは窒素原子またはリン原子、さらに好ましくは窒素原子である。

【0073】本発明では、さらに前記式 (I) で表されるイミン化合物のうち、前記一般式 (I) で表される遷移



【0075】式中、Mは周期表第8～11族の遷移金属原子を示し、鉄、ルテニウム、オスニウム、コバルト、ロジウム、イリジウムなどの周期表第8、9族の遷移金属原子であることが好ましく、特に鉄、コバルトが好ましい。

【0076】R17～R20は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アリーロキシ基、チオアリーロキシ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホニル基、メルカプト基またはヒドロキシ基などを示す。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0077】炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素原子数が1～20の直鎖もしくは分岐状のアルカン；ビニル、アリル、イソプロベニルなどの炭素原子数が2～20の直鎖もしくは分岐状のアルケン；プロパルギルなど炭素原子数が2～20の直鎖もしくは分岐状のアルキン；シクロプロパニル、シクロブタニル、シクロペンタニル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3から20の環状炭化水素；フェニル、ナフチル、シクロペンタジエニル、インデニル基などの炭素原子数が6～20のアリール基；また、これらに前記炭素原子数が1～20のアルキル基、炭素原子数が6～20のアリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などでも良い。

【0078】ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。

【0079】ヘテロ環化合物としては、ピリジン、ピリミジン、キノリン等の含窒素芳香環、フラン、ピラン等の含酸素芳香環、チオフェン等の含硫黄芳香環などがあり、またこれらのヘテロ元素を含む置換基を有しても良い。

金属イミン化合物が下記一般式 (I-b) で表される遷移金属イミン化合物であることがより好ましい。

【0074】

【化7】

【0080】炭化水素置換シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。

【0081】炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。

【0082】アルコキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシなどが挙げられる。チオアルコキシ基として具体的には、チオメチル、チオエチル等が挙げられる。アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。チオアリーロキシ基として具体的には、チオフェニル、メチルチオフェニル、チオナフチル等が挙げられる。

【0083】アシル基として具体的には、ホルミル基、アシル基、ベンゾイル基、p-クロロベンゾイル基、p-メトキシベンゾイル基などが挙げられる。エステル基として具体的には、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、p-クロロフェノキシカルボニルなどが挙げられる。チオエステル基として具体的には、チオアセチル、チオベンゾイル、チオメトキシカルボニル、チオフェノキシカルボニル、などが挙げられる。

【0084】アミド基として具体的には、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルベンズアミドなどが挙げられる。イミド基として具体的には、アセトイミド、ベンズイミドなどが挙げられる。アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが挙げられる。イミノ基として具体的には、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが挙げられる。

【0085】スルホンエステル基として具体的には、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニルなどが挙げられる。スルホンアミド基として具体的には、フェニルスルホンアミド、N-メチルスルホンアミド、N-メチル-p-トルエンスルホンアミドなどが挙げられる。

【0086】またR17とR19、R18とR20、R19とR20の各々が互いに連結して芳香族環、脂肪族環や窒素原子や硫黄原子、酸素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有してもよい。

【0087】R21～R30は、互いに同一でも異なっているてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アリーロキシ基、チオアリーロキシ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホニル基、メルカプト基またはヒドロキシ基などを示す。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0088】炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素原子数が1～20の直鎖もしくは分岐状のアルカン；ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数が2～20の直鎖もしくは分岐状のアルケン；プロパルギルなど炭素原子数が2～20の直鎖もしくは分岐状のアルキン；シクロプロパニル、シクロブタニル、シクロペンタニル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3から20の環状炭化水素；フェニル、ナフチル、シクロペンタジエニル、インデニル基などの炭素原子数が6～20のアリール基；また、これらに前記炭素原子数が1～20のアルキル基、炭素原子数が6～20のアリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などでも良い。

【0089】ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。

【0090】ヘテロ環化合物としては、ピリジン、ピリミジン、キノリン等の含窒素芳香環、フラン、ピラン等の含酸素芳香環、チオフェン等の含硫黄芳香環などがあり、またこれらのヘテロ元素を含む置換基を有しても良い。

【0091】炭化水素置換シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。

【0092】炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。

【0093】アルコキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシなどが挙げられる。チオアルコキシ基として具体的には、チオメチル、

チオエチル等が挙げられる。アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。チオアリーロキシ基として具体的には、チオフェニル、メチルチオフェニル、チオナフチル等が挙げられる。

【0094】アシル基として具体的には、ホルミル基、アシル基、ベンゾイル基、p-クロロベンゾイル基、p-メトキシベンゾイル基などが挙げられる。エステル基として具体的には、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、p-クロロフェノキシカルボニルなどが挙げられる。チオエステル基として具体的には、チオアセチル、チオベンゾイル、チオメトキシカルボニル、チオフェノキシカルボニル、などが挙げられる。

【0095】アミド基として具体的には、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルベンズアミドなどが挙げられる。イミド基として具体的には、アセトイミド、ベンズイミドなどが挙げられる。アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが挙げられる。イミノ基として具体的には、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが挙げられる。

【0096】スルホンエステル基として具体的には、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニルなどが挙げられる。スルホンアミド基として具体的には、フェニルスルホンアミド、N-メチルスルホンアミド、N-メチル-p-トルエンスルホンアミドなどが挙げられる。

【0097】R21～R25のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であり、かつR26～R30のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であり、またR21～R25で示される基のうちの2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、R26～R30で示される基のうちの2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪族環、芳香族環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有してもよい。

【0098】nは、Mの価数を満たす数であり、具体的には1～8、好ましくは1～5、より好ましくは1～3の整数である。

【0099】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、nが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっているてもよい。

【0100】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭素原子数が1～20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げ

られ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

【0101】炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としては、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0102】イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネー

ト、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0103】ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0104】これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルフォネート基が好ましい。

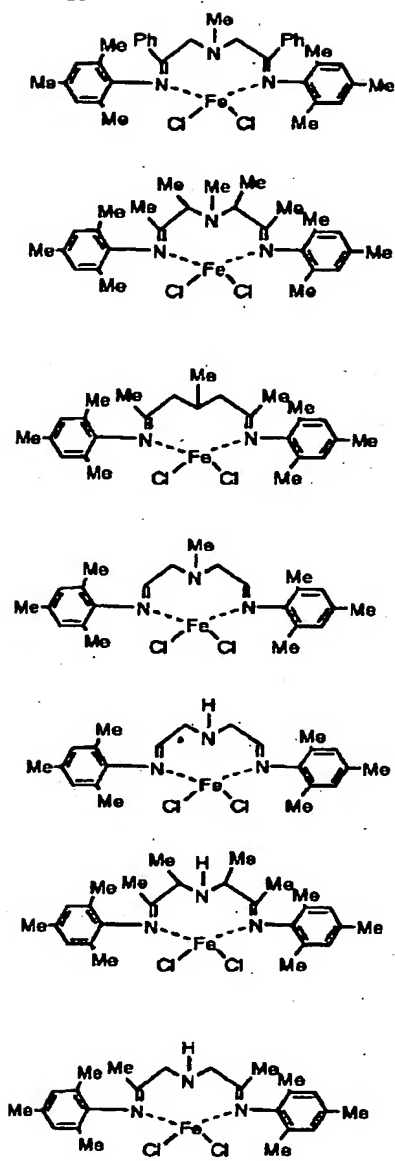
【0105】Yは周期表第15族の原子を示し、具体的には窒素原子、リン原子、ヒ素原子、アンチモン原子などが挙げられ、好ましくは窒素原子またはリン原子、さらに好ましくは窒素原子である。

【0106】以下に、上記一般式 (I) (I-a) (I-b) で表される遷移金属イミン化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

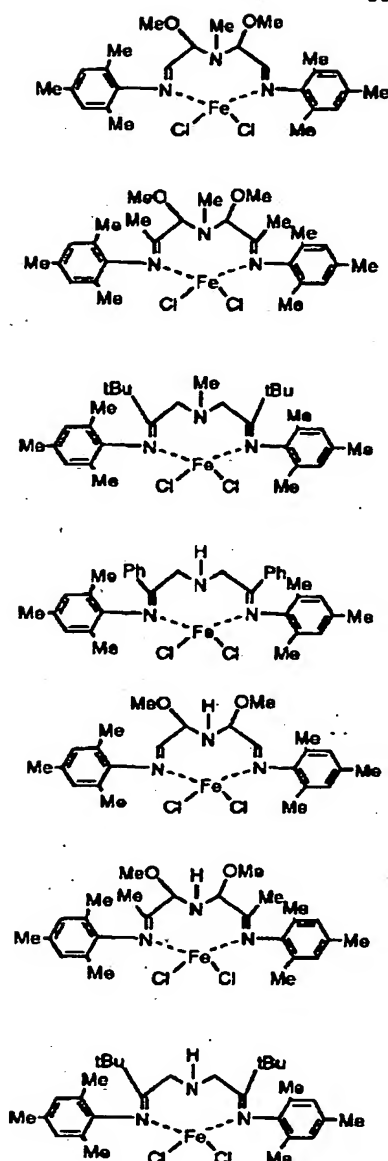
【0107】

【化8】

21



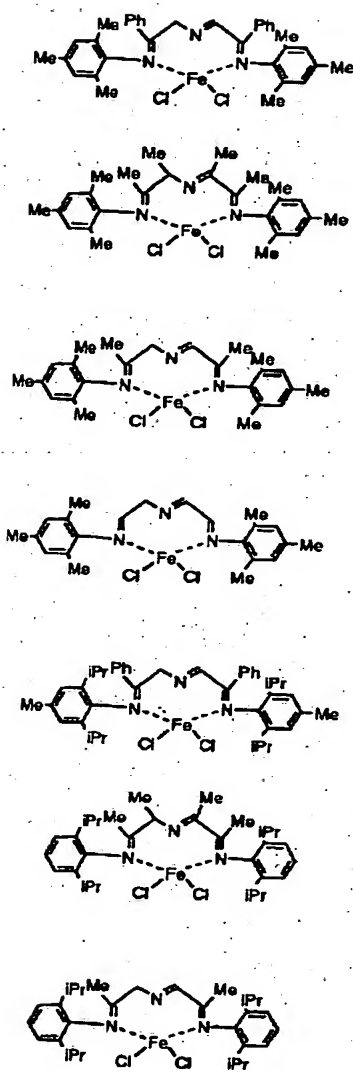
22



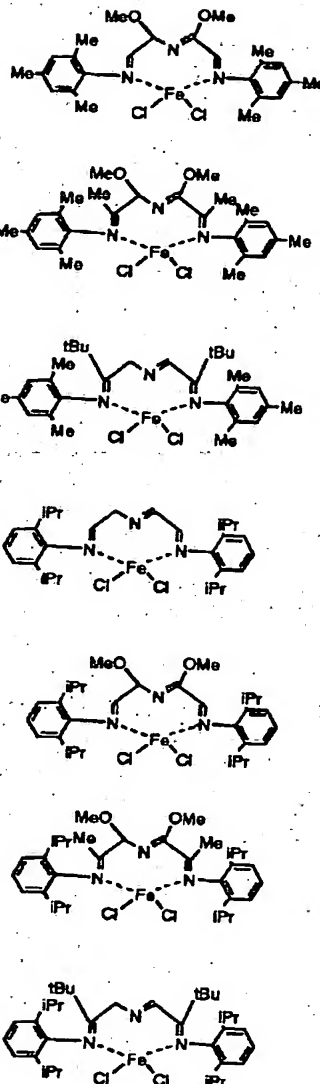
[0 1 0 8]

[化 9]

23

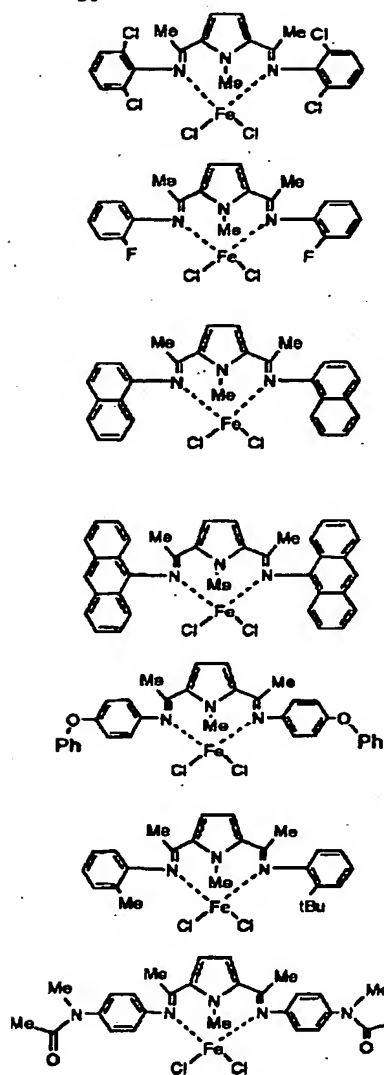


[0109]



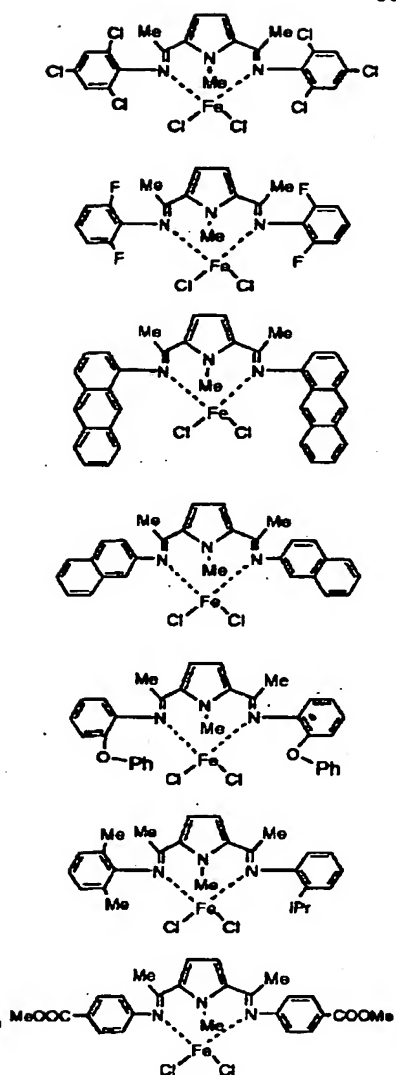
[化10]

25



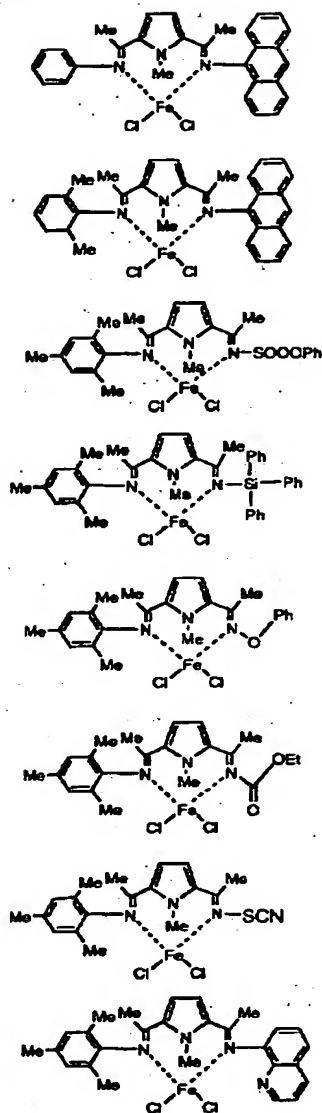
[0110]

26



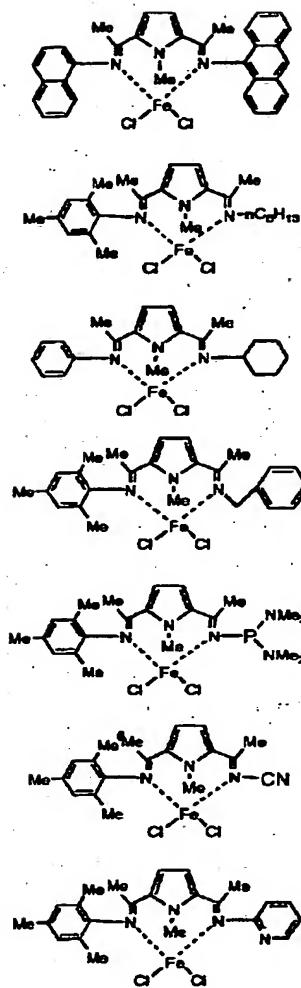
[化11]

27



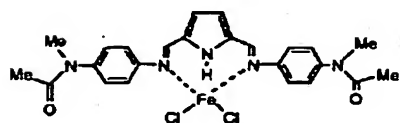
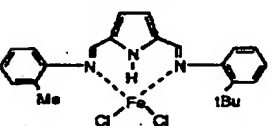
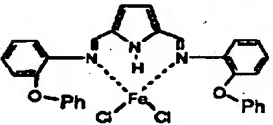
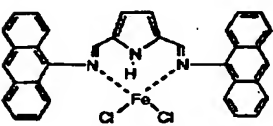
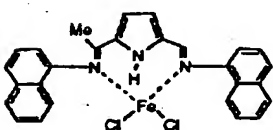
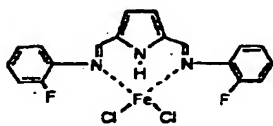
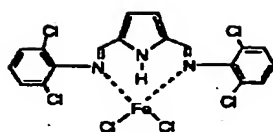
{01111}

28

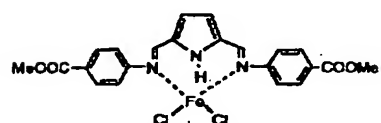
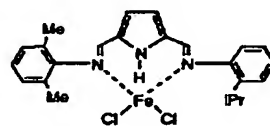
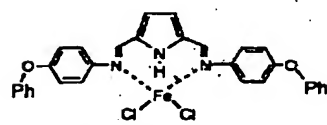
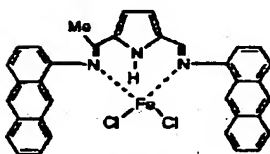
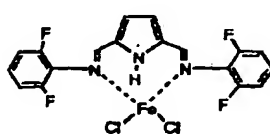
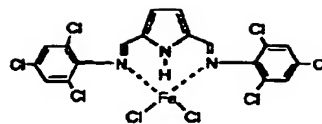


{化12}

29



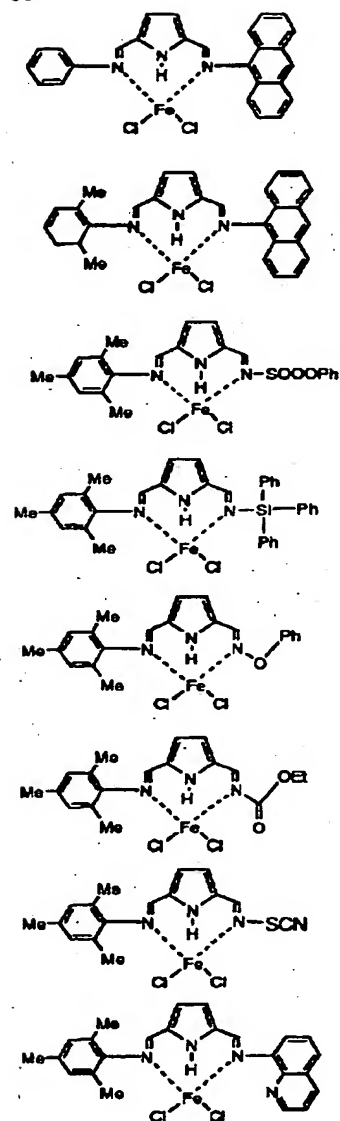
30



【0112】

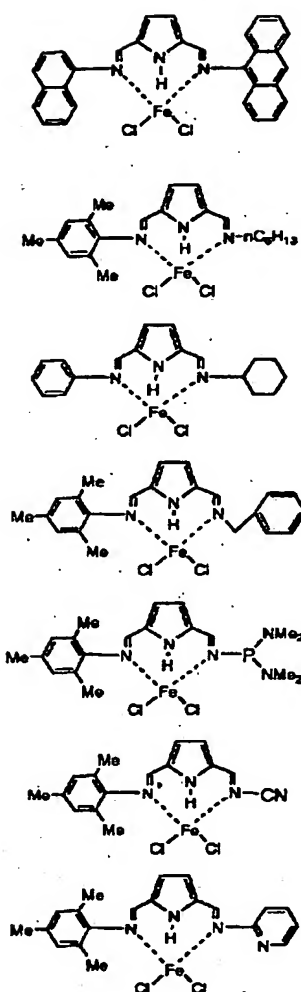
【化13】

31



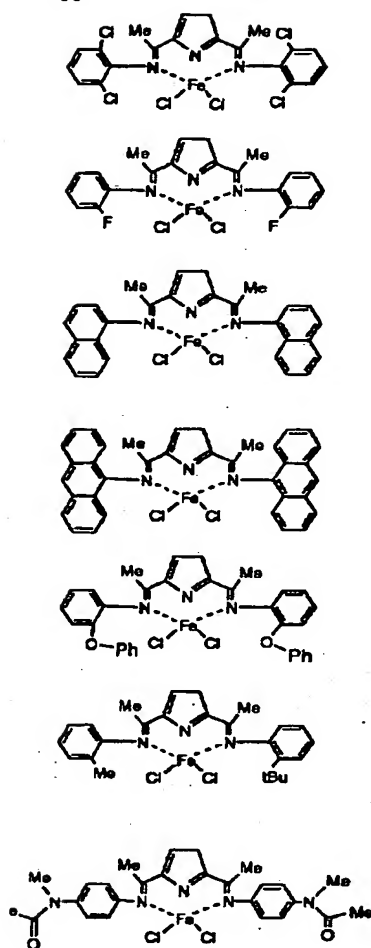
[0113]

32



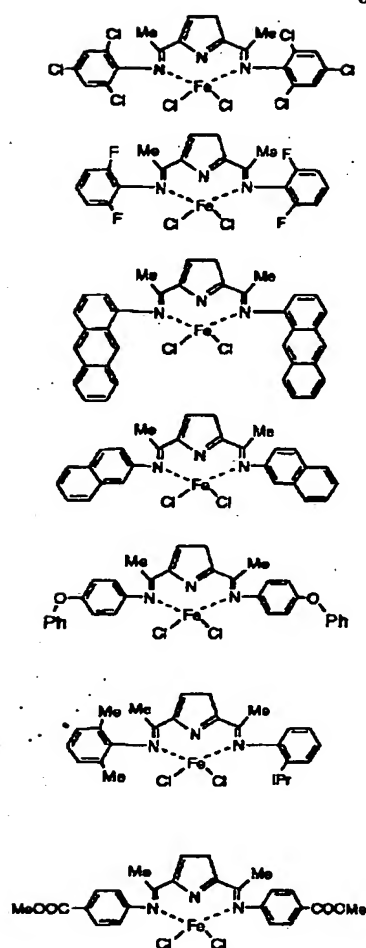
[114]

33



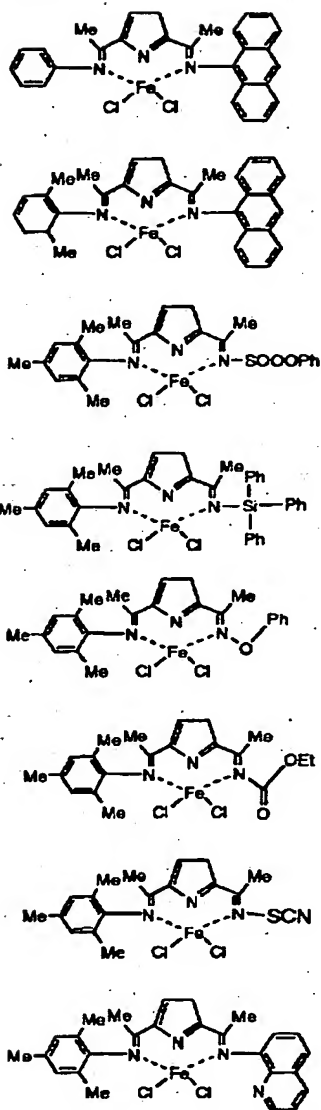
【0114】

34



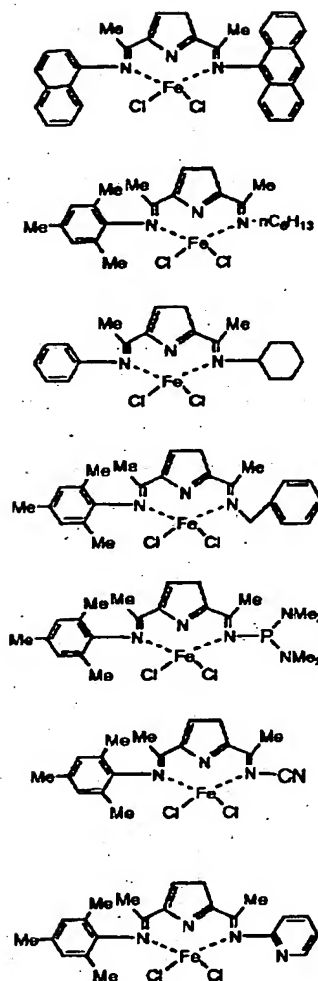
【化15】

35



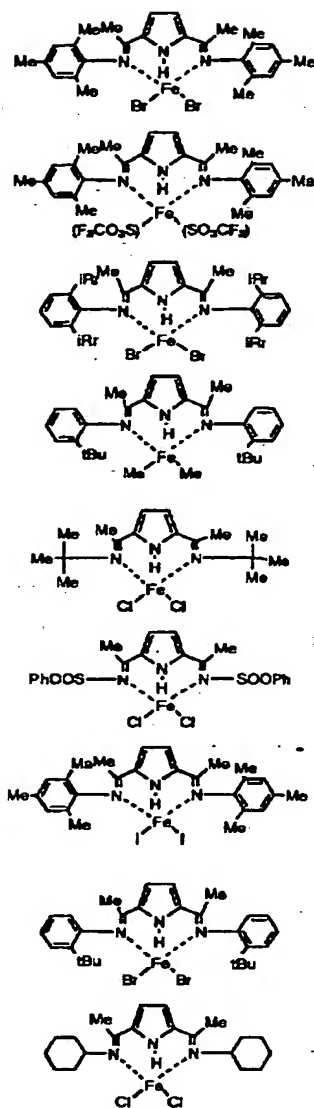
【0115】

36



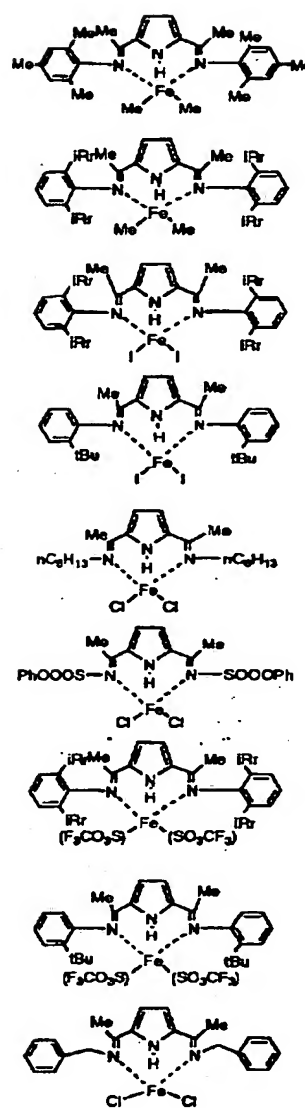
【化16】

37

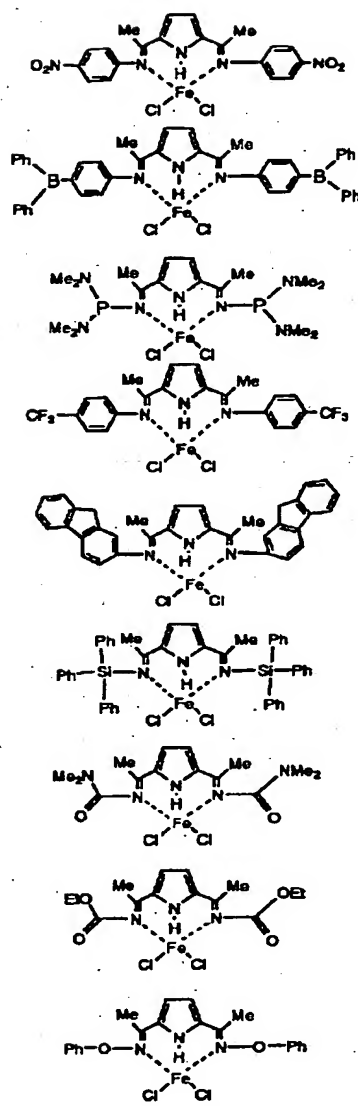


[0116]

38

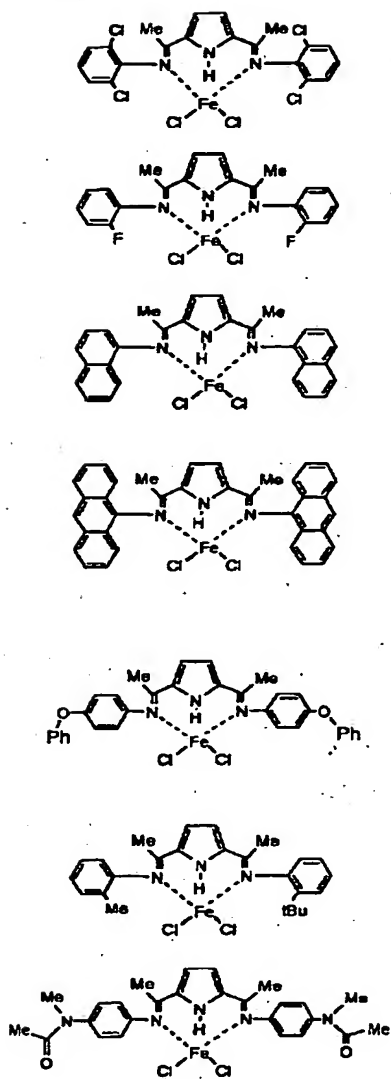


[化17]



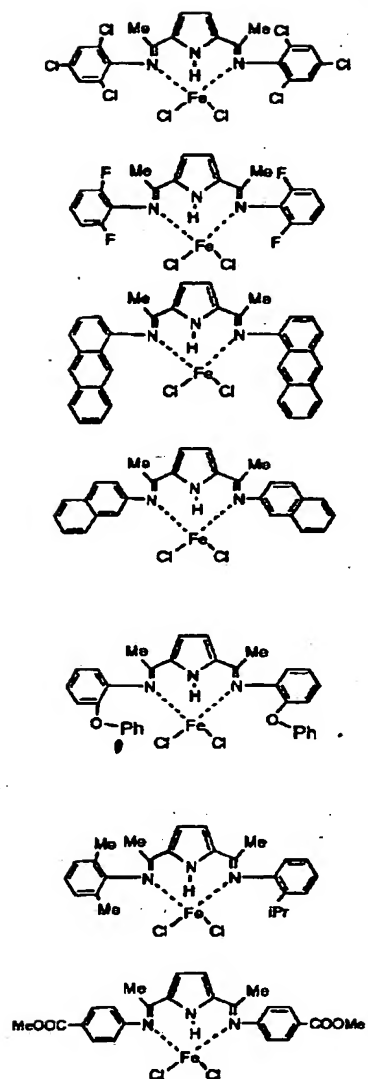
【化 1 8】

41



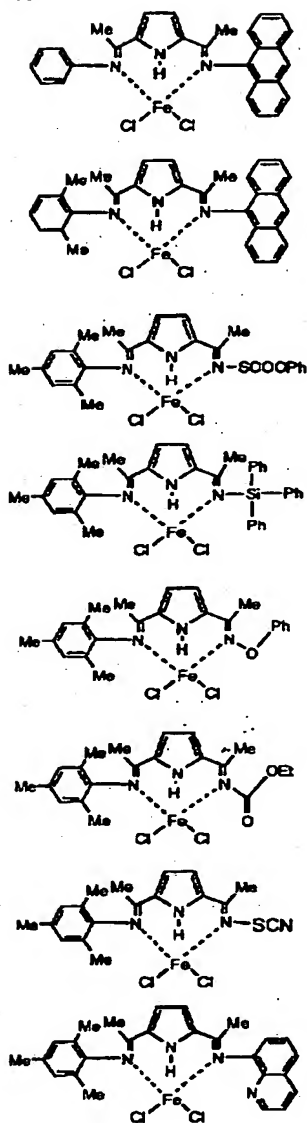
[0118]

42



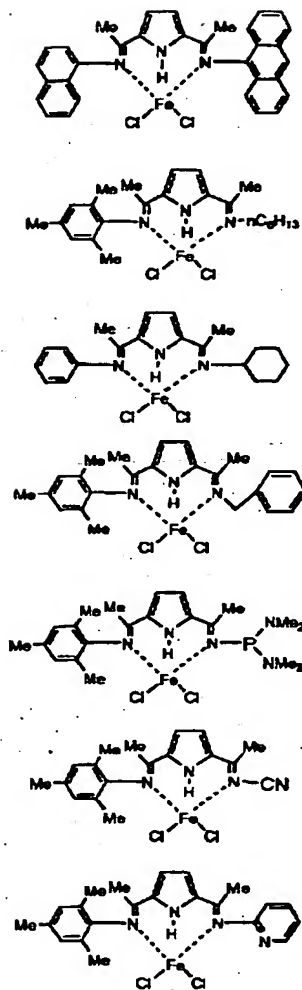
[化19]

43

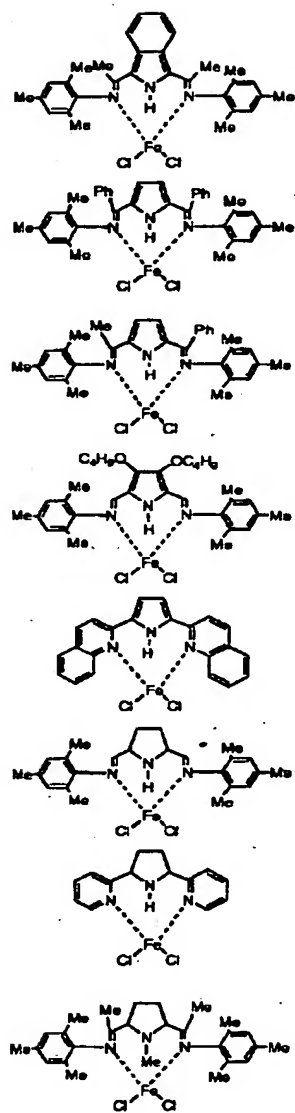


【0119】

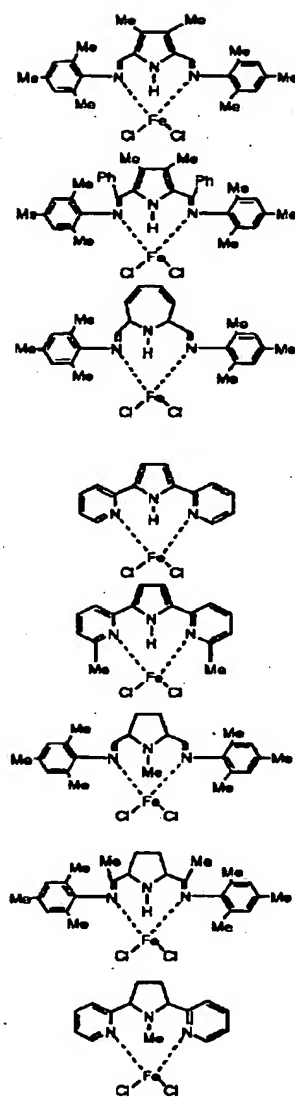
44



【化20】

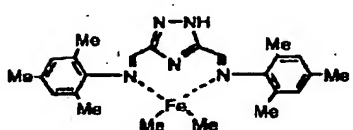
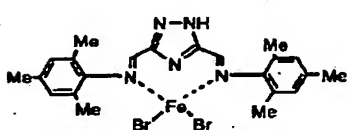
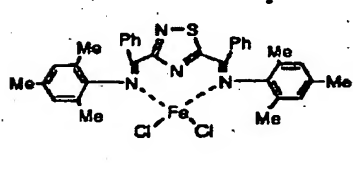
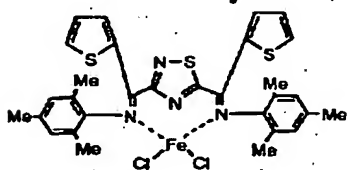
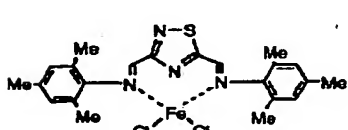
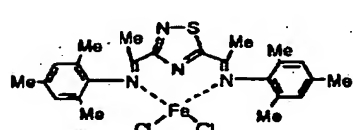
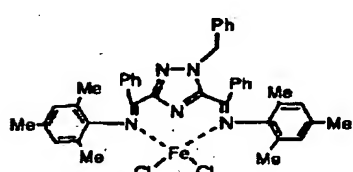
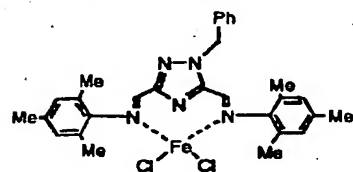
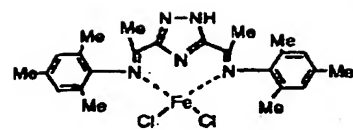
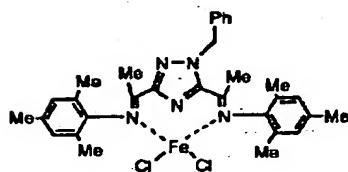
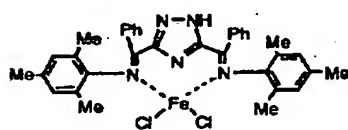
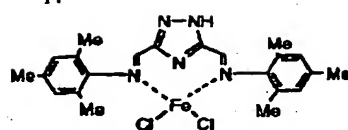


【0120】



【化21】

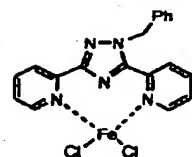
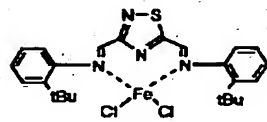
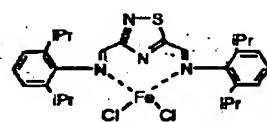
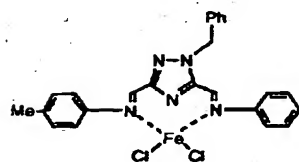
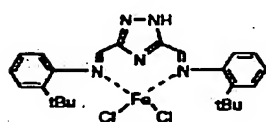
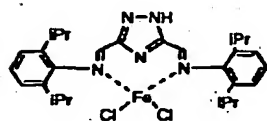
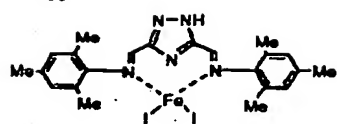
47



[0 1 2 1]

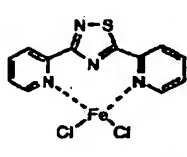
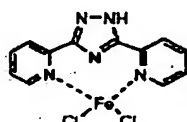
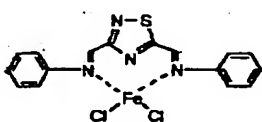
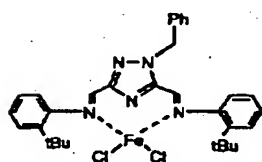
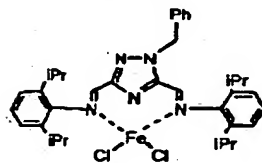
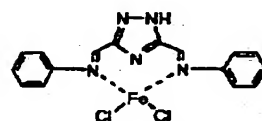
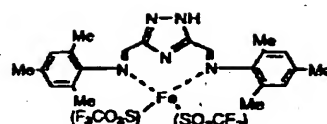
[化 2 2]

49



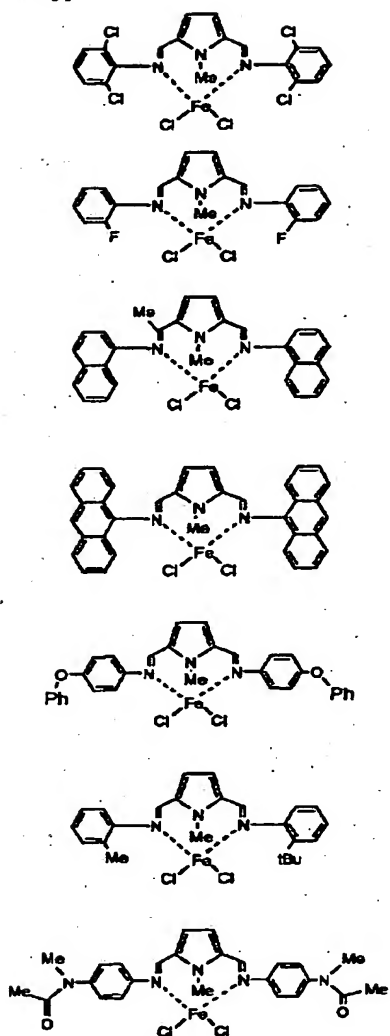
【0122】

50



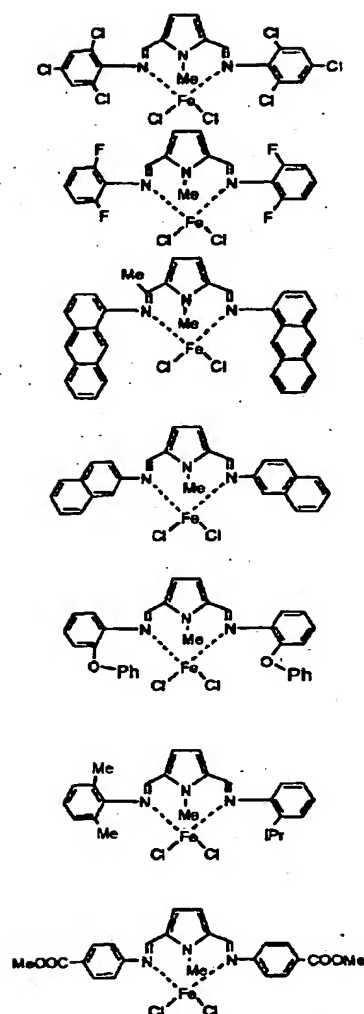
【化23】

51



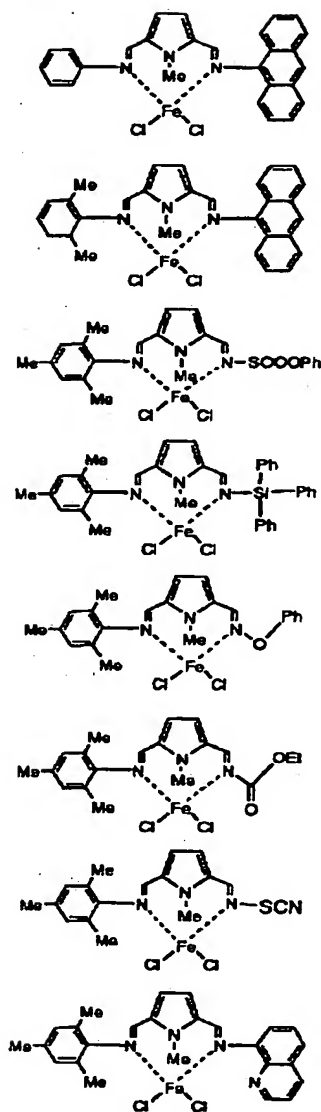
【0123】

52



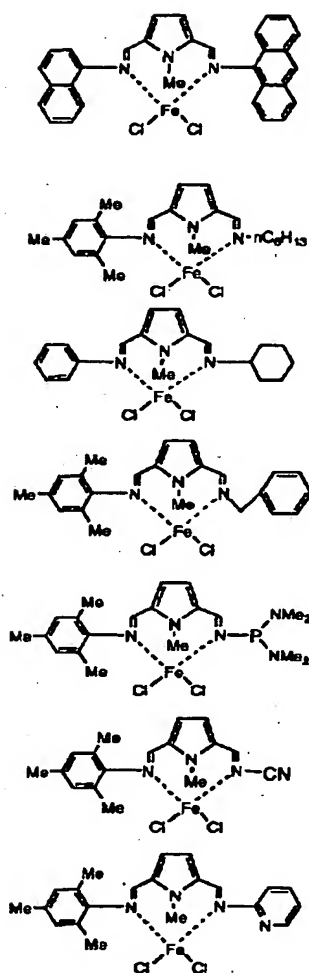
【化24】

53



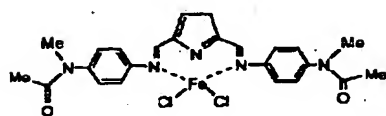
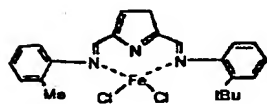
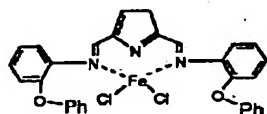
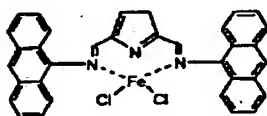
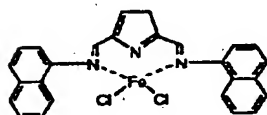
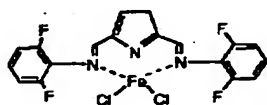
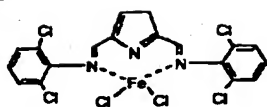
【0124】

54

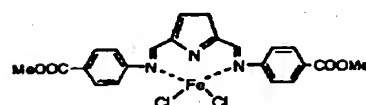
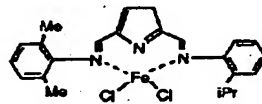
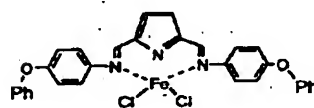
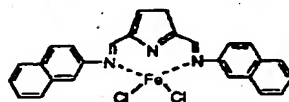
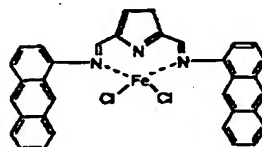
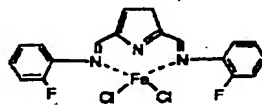
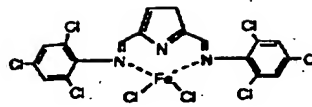


【化25】

55



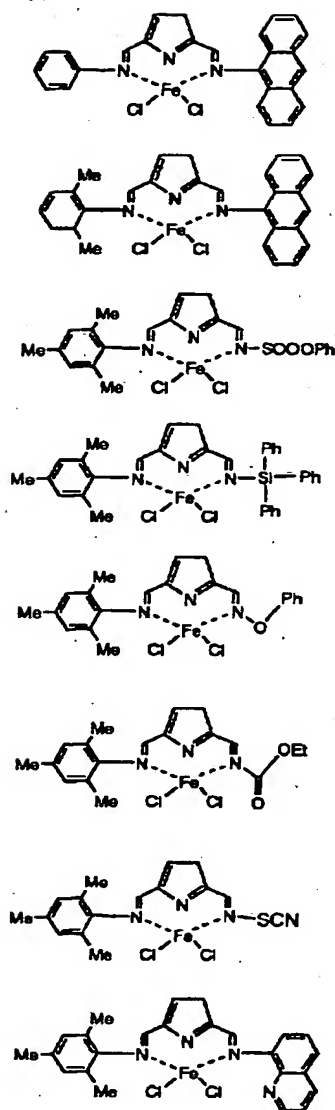
56



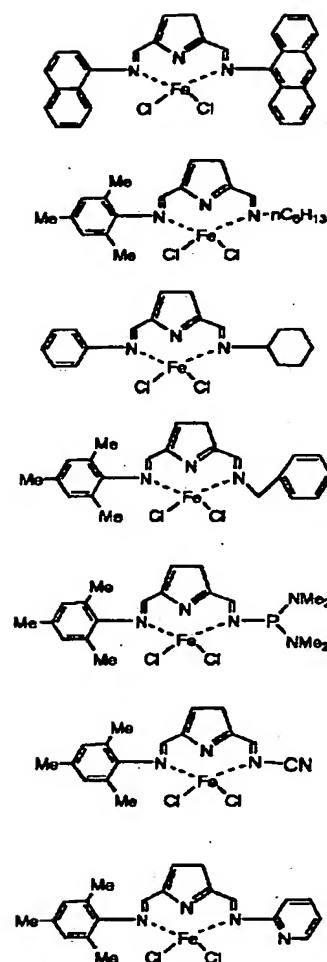
【 0 1 2 5 】

【 化 2 6 】

57



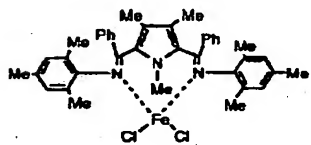
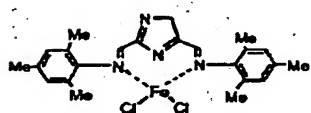
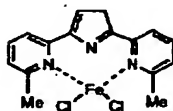
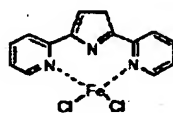
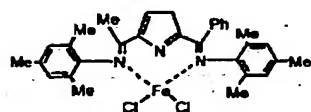
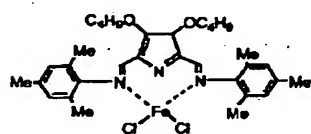
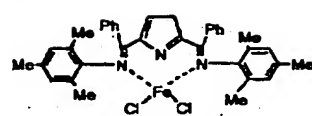
58



[0 1 2 6]

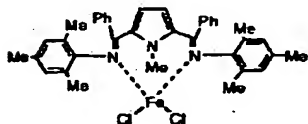
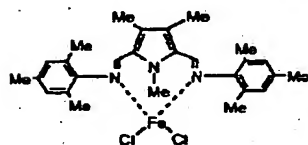
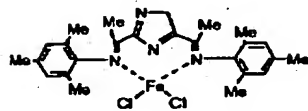
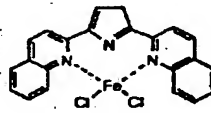
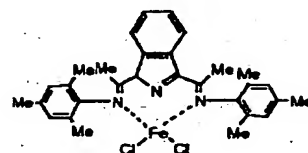
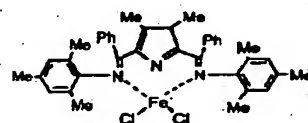
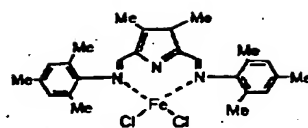
[化 2 7]

59



【0127】

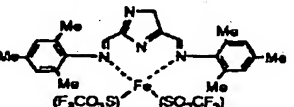
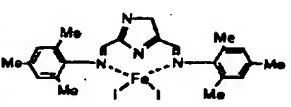
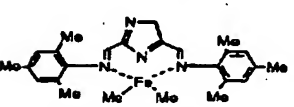
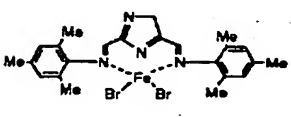
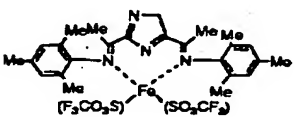
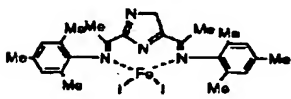
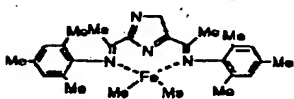
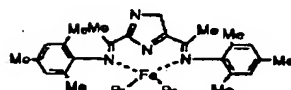
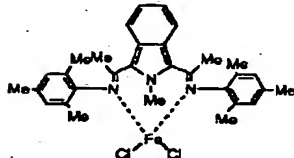
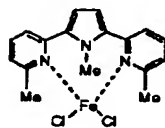
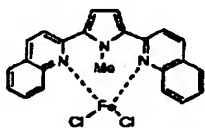
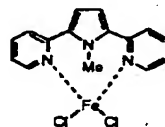
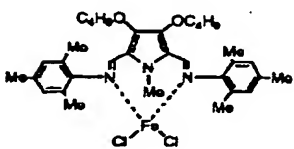
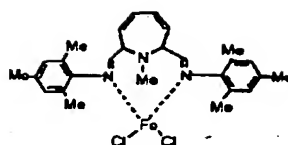
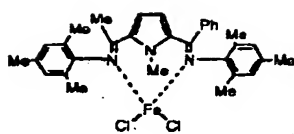
60



【化28】

61

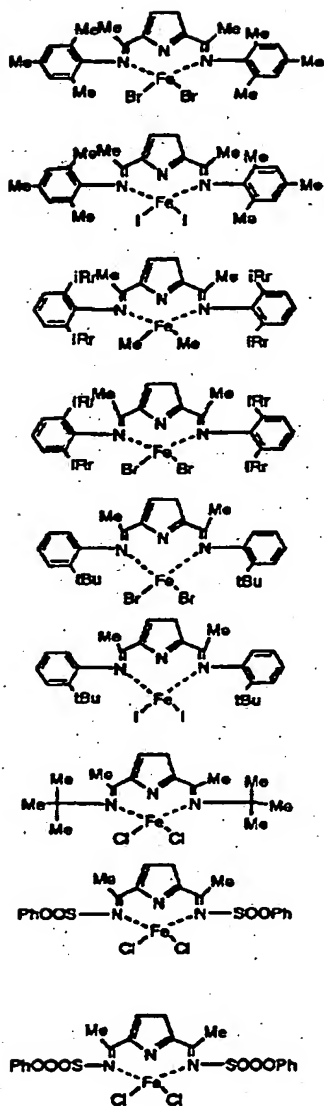
62



[0128]

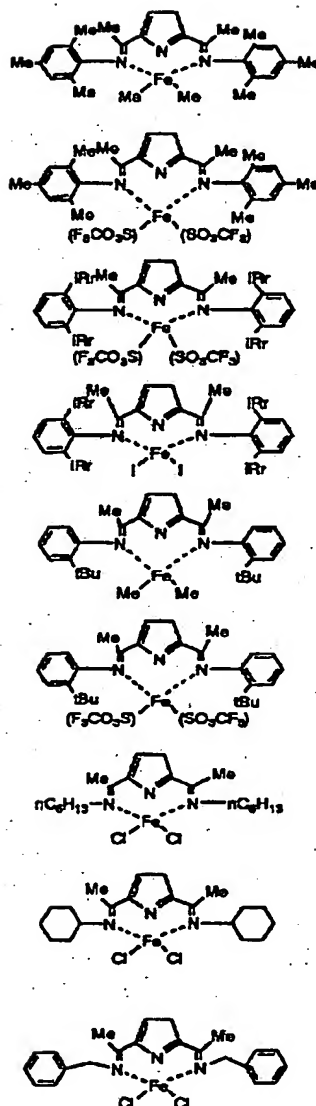
[化29]

63



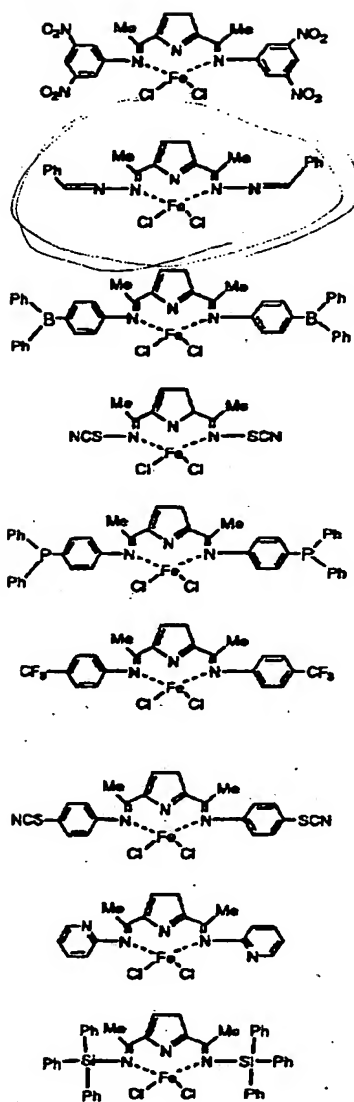
[0 1 2 9]

64



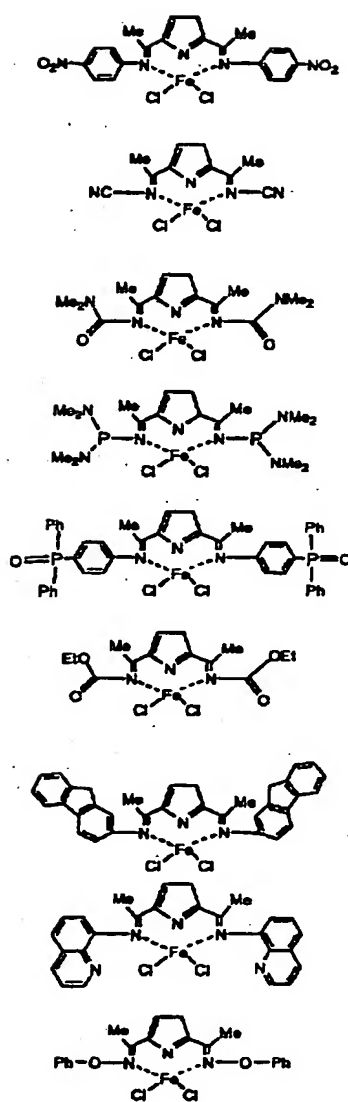
[化 3 0]

65



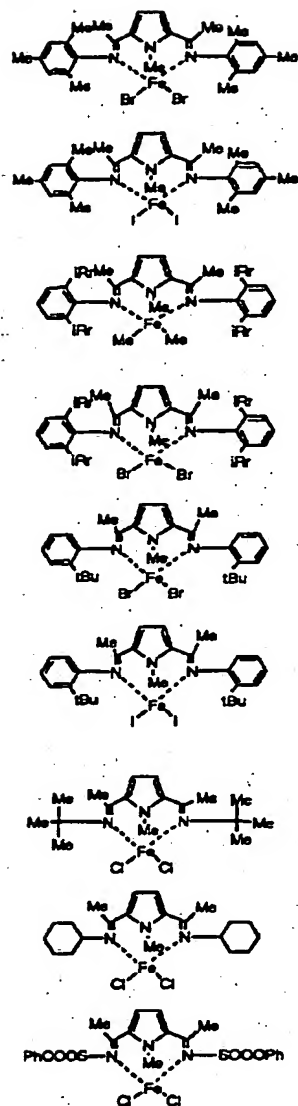
【0130】

66



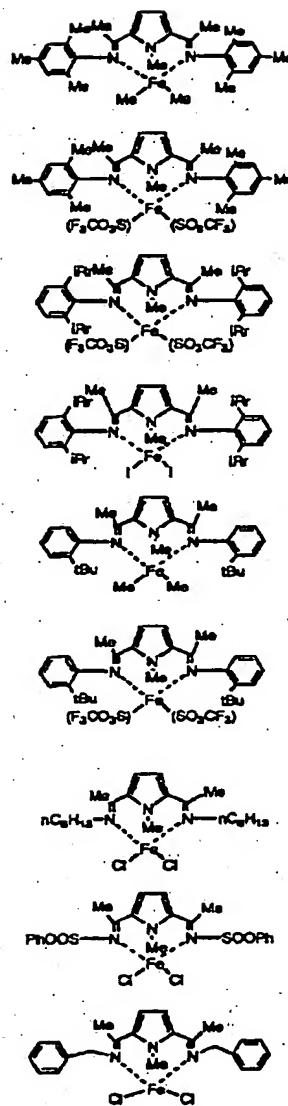
【化31】

67



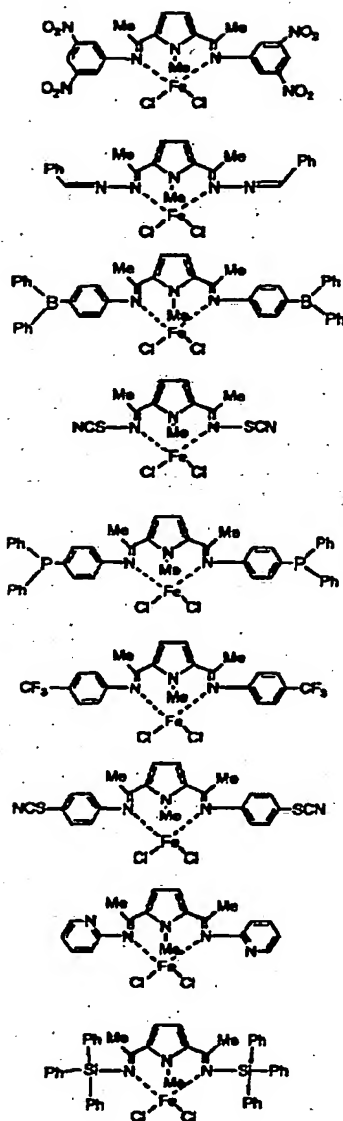
[0131]

68



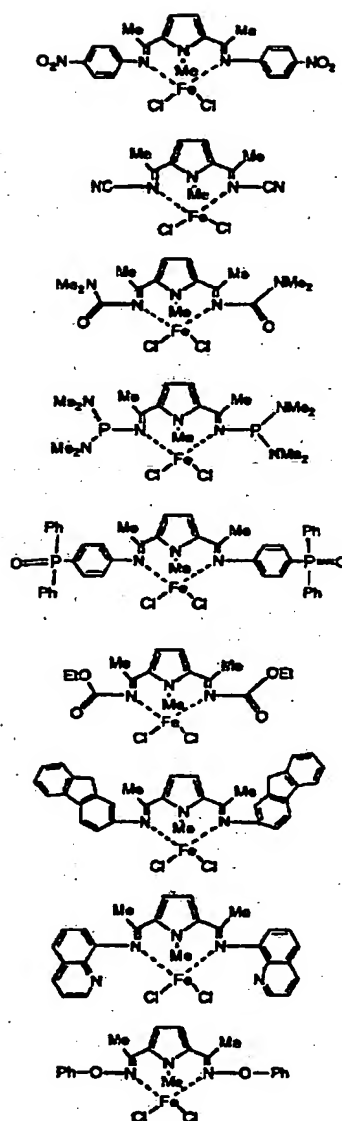
[化 3 2]

69



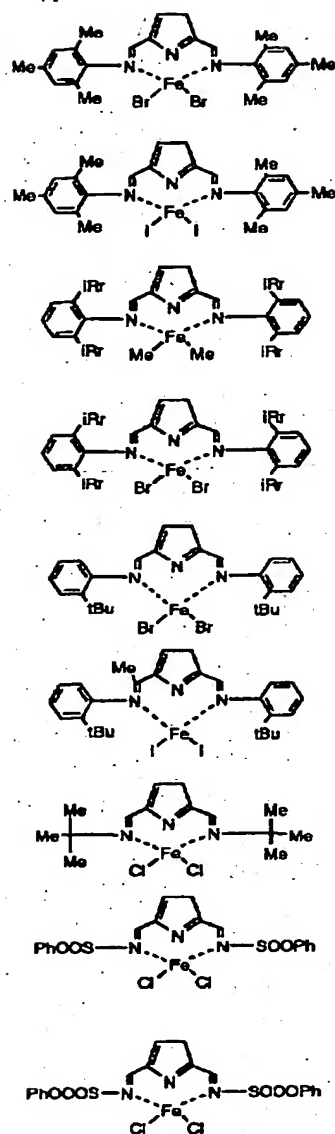
[0 1 3 2]

70



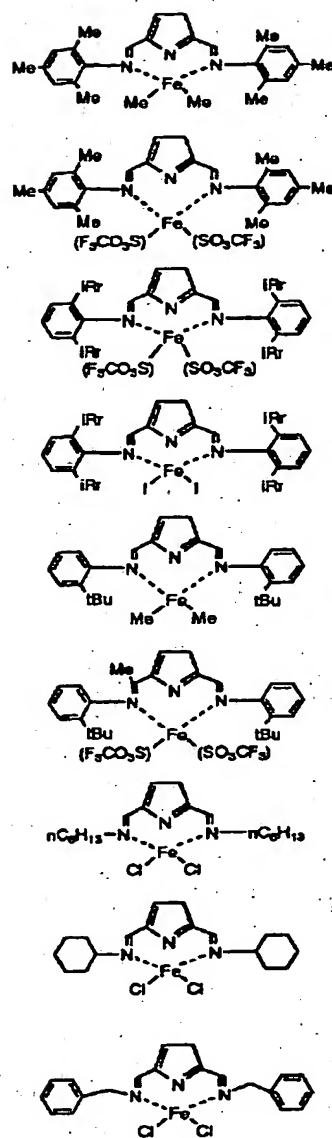
[化 3 3]

71



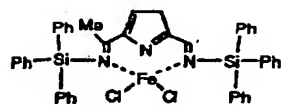
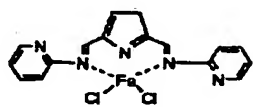
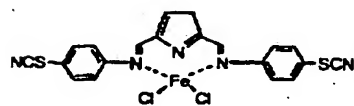
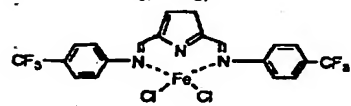
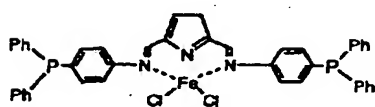
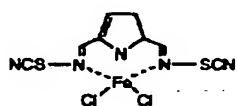
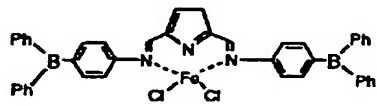
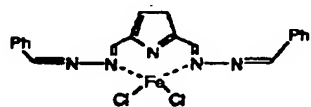
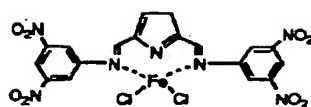
[0133]

72



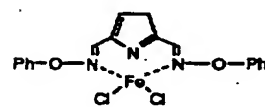
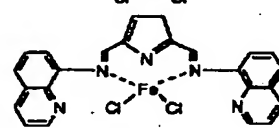
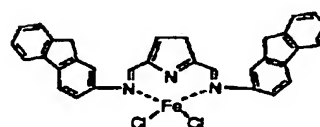
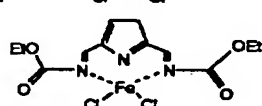
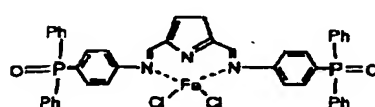
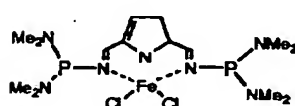
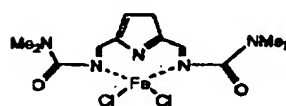
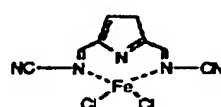
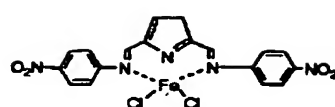
[化34]

73



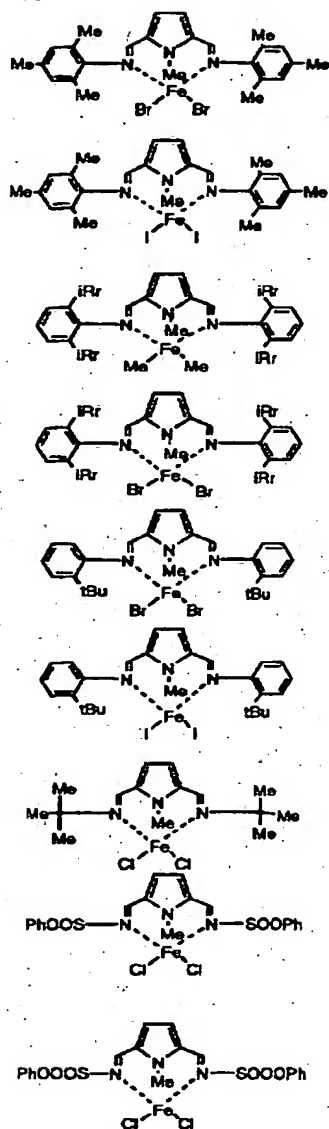
【0134】

74



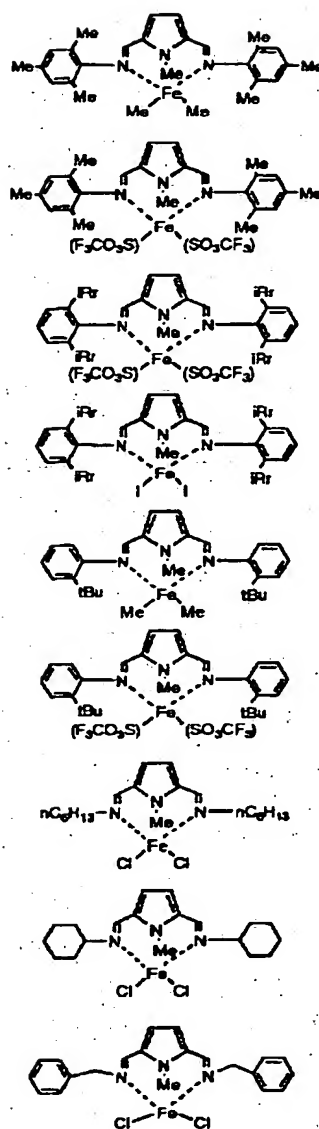
【化35】

75



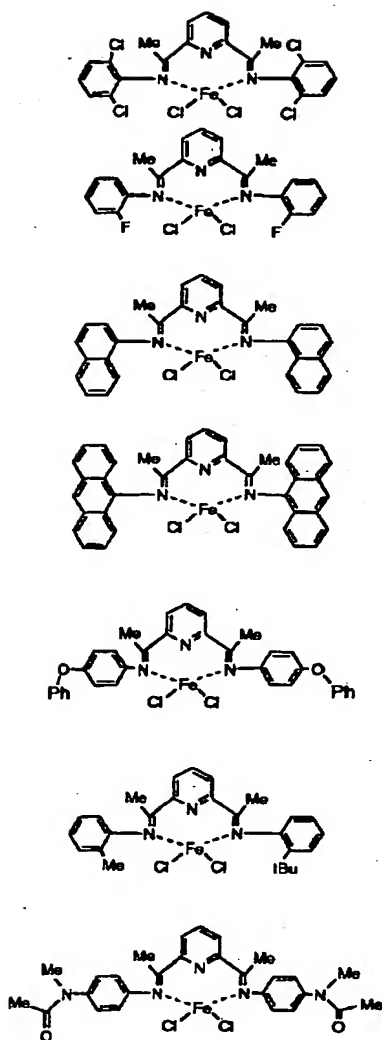
【0135】

76



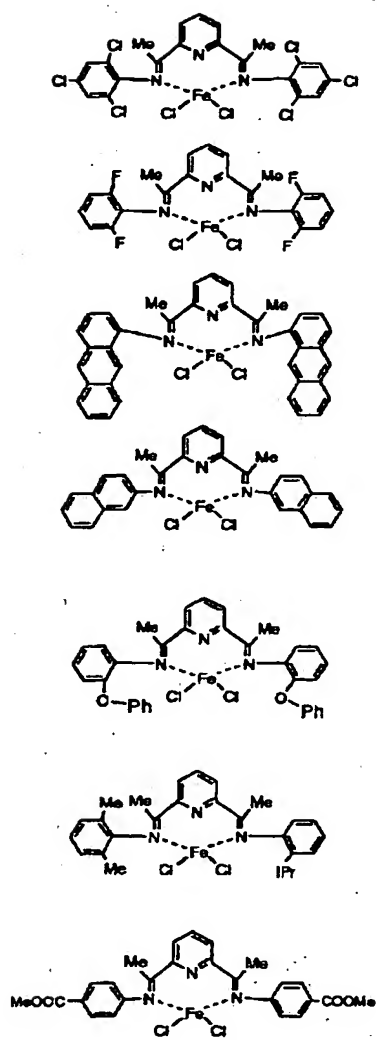
【化36】

77

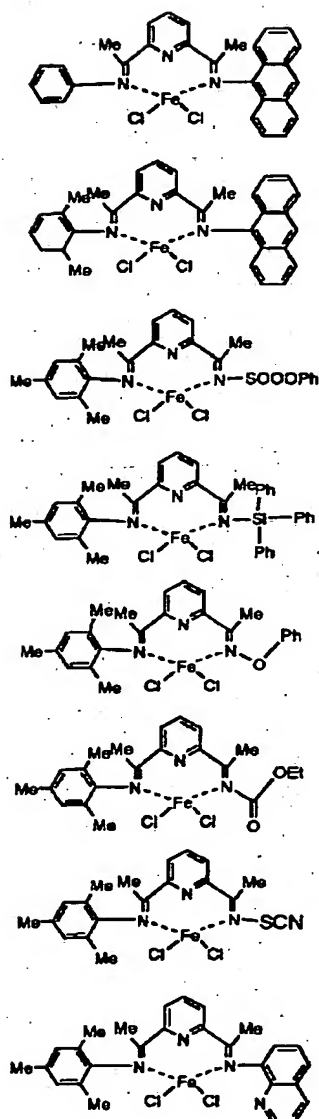


[0 1 3 6]

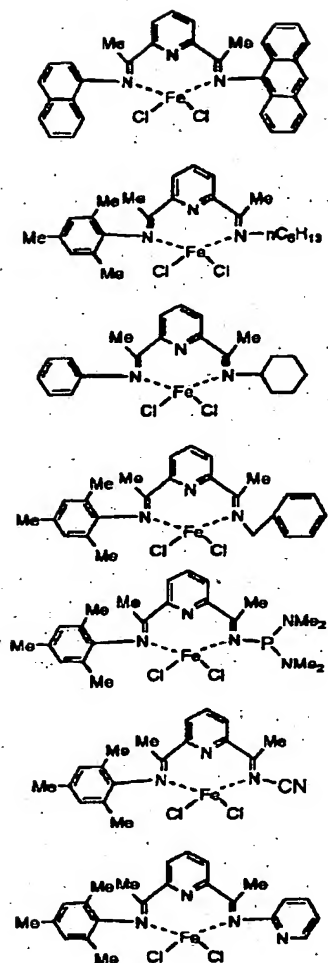
78



[化 3 7]

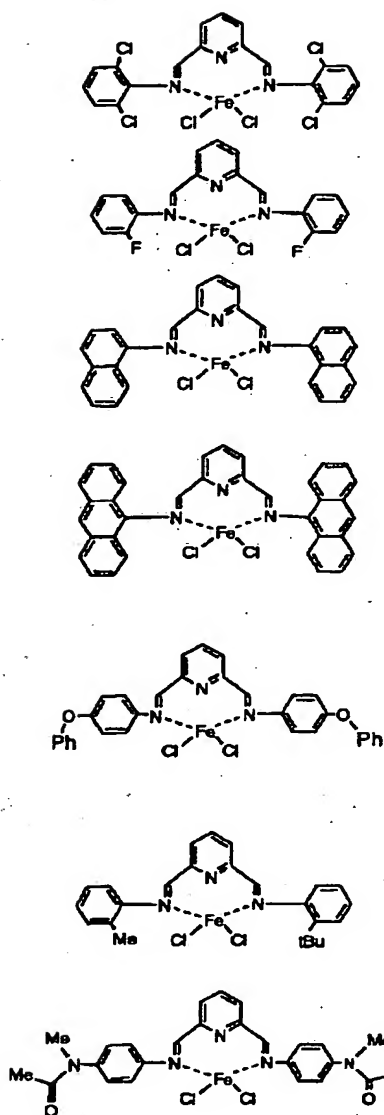


[0 1 3 7]



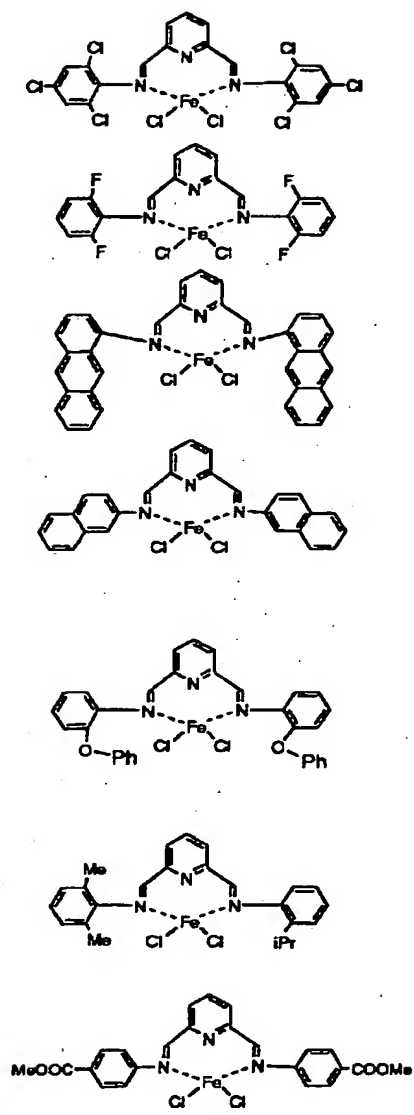
[化 3.8]

81

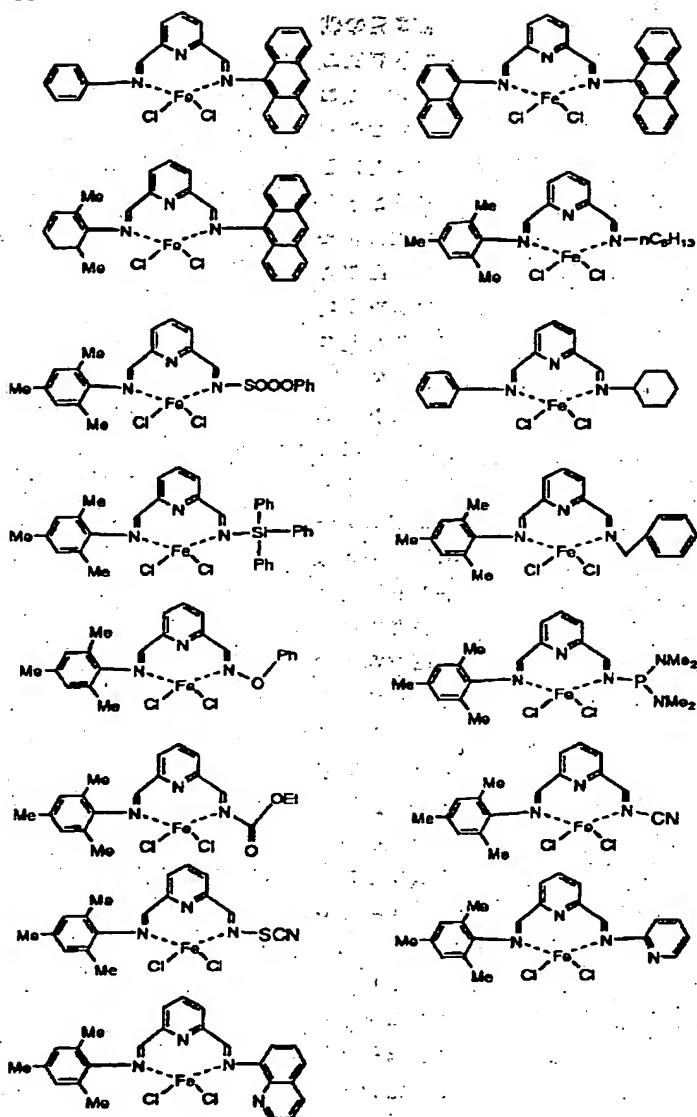


[0138]

82



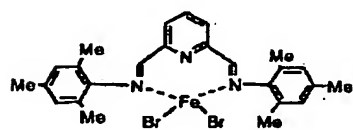
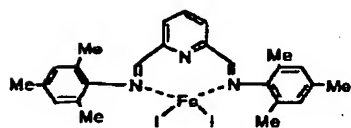
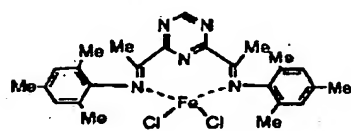
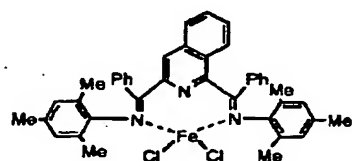
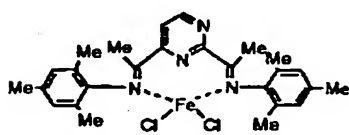
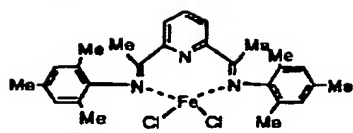
[化39]



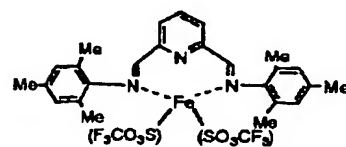
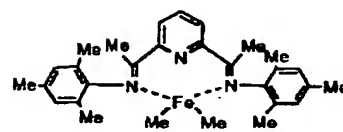
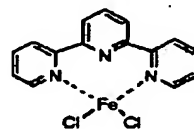
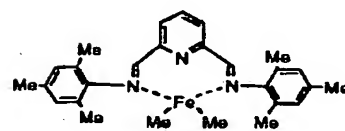
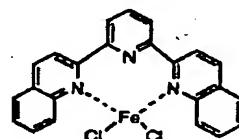
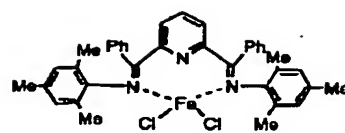
[0139]

[化40]

85



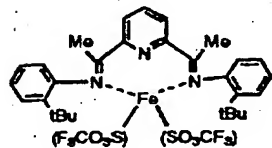
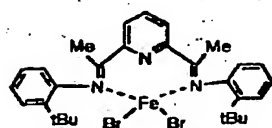
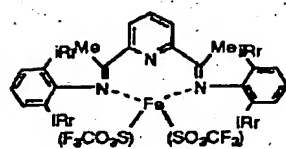
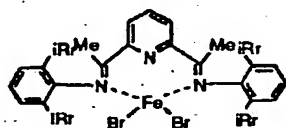
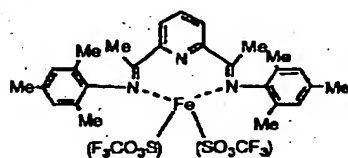
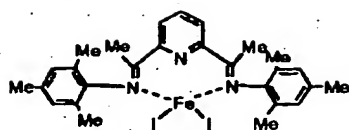
86



【0140】

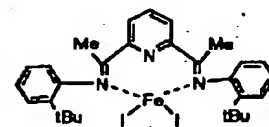
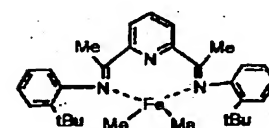
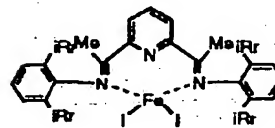
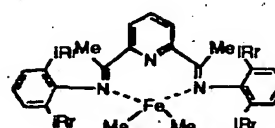
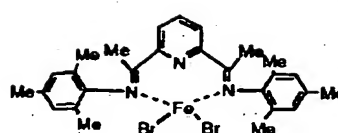
【化41】

87

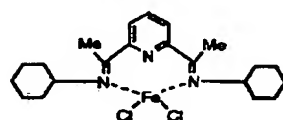
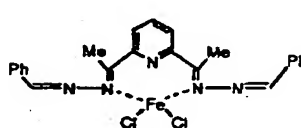
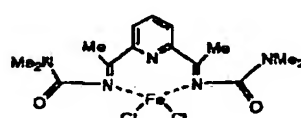
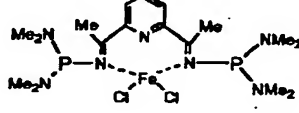
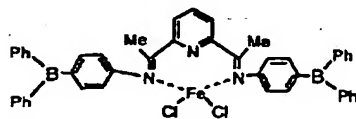
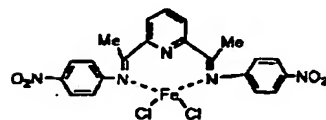
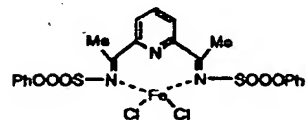
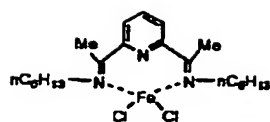


[0141]

88

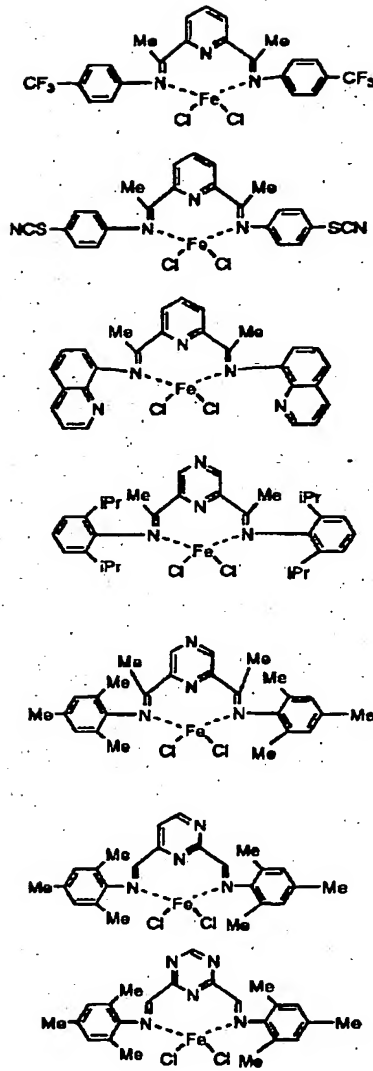


[化42]



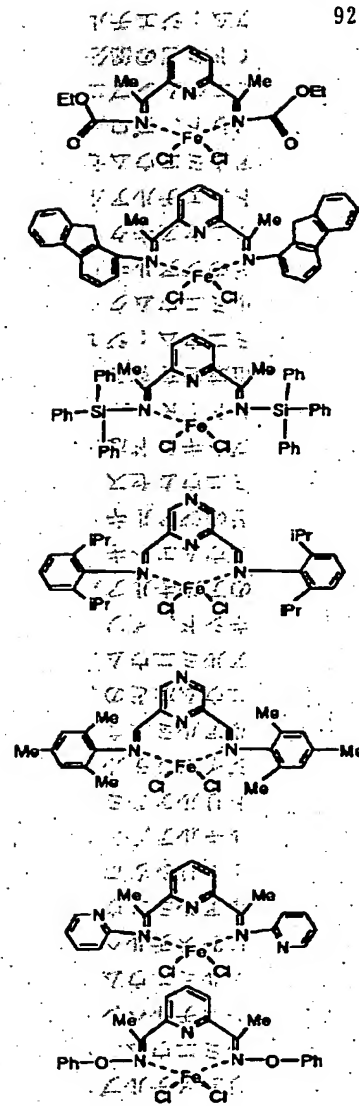
【化 4 3】

91



[0 1 4 3]

92



【化 4.4】

7.4.4.4.4.4.

(2.1.1.1.1.1.)

2.1.1.1.1.1.

2.1.1.1.1.1.

2.1.1.1.1.1.

2.1.1.1.1.1.

2.1.1.1.1.1.

2.1.1.1.1.1.

2.1.1.1.1.1.

2.1.1.1.1.1.

2.1.1.1.1.1.

2.1.1.1.1.1.

2.1.1.1.1.1.

2.1.1.1.1.1.

2.1.1.1.1.1.

2.1.1.1.1.1.

2.1.1.1.1.1.

2.1.1.1.1.1.

2.1.1.1.1.1.

2.1.1.1.1.1.

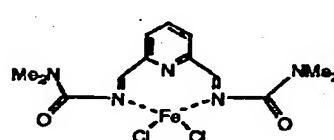
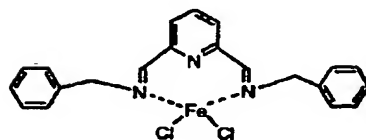
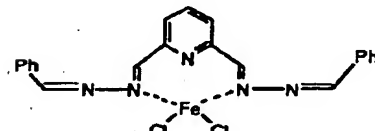
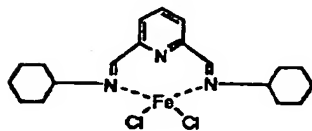
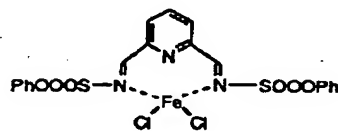
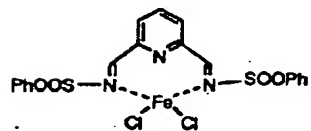
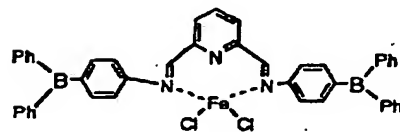
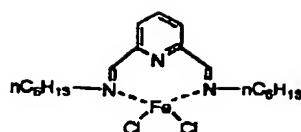
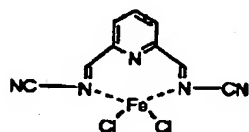
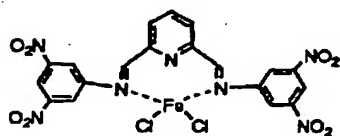
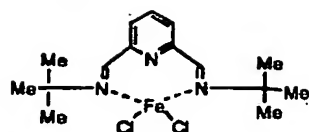
2.1.1.1.1.1.

2.1.1.1.1.1.

2.1.1.1.1.1.

2.1.1.1.1.1.

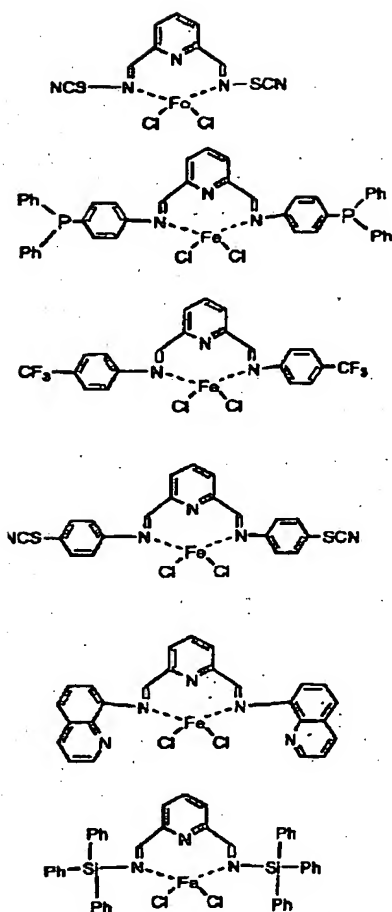
93



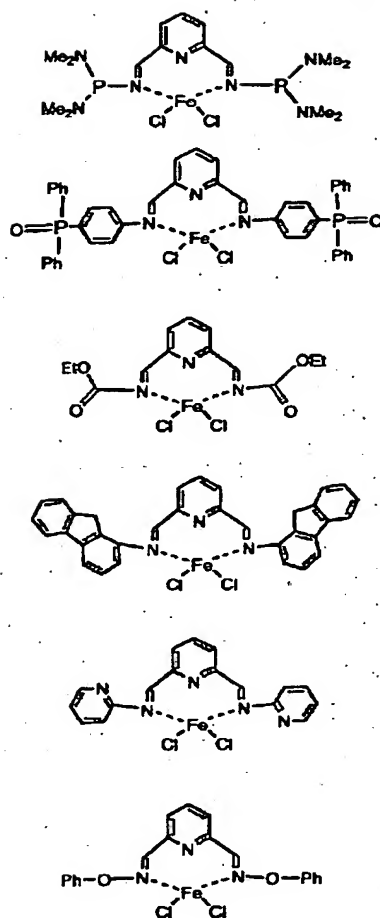
[0 1 4 4]

[化 4 5]

95



96



なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、iPrはi-プロピル基を示し、sBuはsec-ブチル基を示し、tBuはtert-ブチル基を示し、nOctはn-オクチル基、Phはフェニル基を示す。

【0145】本発明では、上記のような化合物において、鉄をコバルトに置き換えた遷移金属イミン化合物を用いることもできる。

【0146】これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(B-1) 有機金属化合物

本発明で用いられる(B-1) 有機金属化合物として、具体的には下記式(B-1a)～(B-1c)のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0147】

(B-1a) 一般式 $R_m Al(OR_p)_n Hp Xq$

(式中、R、およびR_pは、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは0<m≤3、nは0≤n<3、pは0≤p<3、qは0≤q<3の数であり、かつm+n+p+q=3である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0148】(B-1b) 一般式 $M' AlR_4$

(式中、M'はLi、NaまたはKを示し、R、は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。)で表される1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

【0149】(B-1c) 一般式 $R_2 R' M'$

(式中、R、およびR'は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、M'はMg、ZnまたはCdを示す。)で表される2族または12族金属のジアルキル化合物。

【0150】前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような式(II)～(V)で表される化合物などを例示できる。

一般式 $R_a m Al(OR_b)_3-m$ (II)

(式中、R_a およびR_bは、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、mは好ましくは1、5≤m≤3の数である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R_a m AlX_{3-m}$ (III)

(式中、R_aは炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは好ましくは0<m<3である。)で表される有機アルミニウム化合物、

30

40

50

一般式 $R_m AlH_3-m$ (IV)

(式中、 R_a は炭素原子数が 1~15、好ましくは 1~4 の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R_m Al(OR_n)_n X_q$ (V)

(式中、 R 、および R_n は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1~15、好ましくは 1~4 の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0151】(B-1a)に属するアルミニウム化合物としてより具体的には式 (II) で表される化合物をして、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ*n*-アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ *tert*-ブチルアルミニウム、トリ 2-メチルブチルアルミニウム、トリ 3-メチルブチルアルミニウム、トリ 2-メチルペンチルアルミニウム、トリ 3-メチルペンチルアルミニウム、トリ 4-メチルペンチルアルミニウム、トリ 2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ 3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ 2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム； $(i-C_4H_9)_x Al y$ (C_6H_5) $_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。) などで表されるイソブレンルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $Ra_{2.5} Al(O R_b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド) などのアルキルアルミニウムアリーロキシド；式 (III) で表される化合物と

して、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブトキシドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；式 (IV) で表される化合物として、などのジアルキルアルミニウムハイドライド；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、などのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；式 (V) で表される化合物として、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブトキシドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0152】また(B-1a)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して 2 以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、

$(C_2H_5)_3AlN(C_2H_5)_3Al(C_2H_5)_3$ 、

などを挙げることができる。

【0153】前記(B-1b)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_3$ 、 $LiAl(C_2H_5)_2$ 、などを挙げることができる。

【0154】さらにその他にも、(B-1) 有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0155】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0156】これらのうち、有機アルミニウム化合物が好ましい。上記のような(B-1) 有機金属化合物は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

【0157】(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物
本発明で用いられる(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平 2-78687 号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0158】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第 1 セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、水または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0159】なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0160】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0161】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

【0162】アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素ま

たは脂肪族炭化水素が好ましい。

【0163】また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解する A1 成分が A1 原子換算で通常 10% 以下、好ましくは 5% 以下、特に好ましくは 2% 以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である。

【0164】(B-3) 遷移金属アミド化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられる前記反応してイオン対を形成する化合物(B-3) (以下、「イオン化イオン性化合物」という。)とは遷移金属アミド化合物(A)とイオン対を形成する能力を有する化合物を意味する。「イオン化イオン性化合物」としては、特開平 1-501950 号公報、特開平 1-502036 号公報、特開平 3-179005 号公報、特開平 3-179006 号公報、特開平 3-207703 号公報、特開平 3-207704 号公報、USP-5321106 号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。

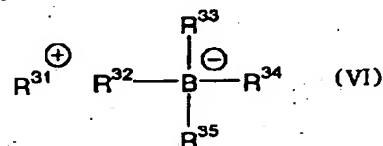
【0165】具体的には、ルイス酸としては、BR3

(R は、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0166】イオン性化合物としては、たとえば下記一般式(VI)で表される化合物が挙げられる。

【0167】

【化 46】



【0168】式中、R31としては、H+、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

【0169】R32~R35は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【0170】前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0171】前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0172】R14としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0173】またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることができる。

【0174】トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(m,m-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素などが挙げられる。

【0175】N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

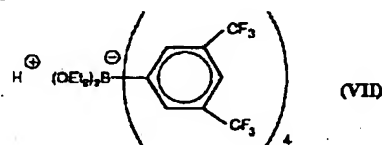
【0176】ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0177】さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)

ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式(VII)または(VIII)で表されるホウ素化合物などを挙げることができる。

【0178】

【化47】

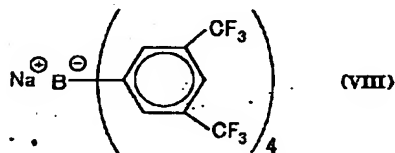


(VII)

【0179】(式中、Etはエチル基を示す。)

【0180】

【化48】



(VIII)

【0181】ボラン化合物として具体的には、たとえばデカボラン(14)；ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0182】カルボラン化合物として具体的には、たとえば4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチル

シリル-1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムプロモ-1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカボレート (14)、トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム7-カルバウンデカボレート (13)、トリ (n-ブチル) アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 銅酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 金酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (トリプロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) マンガン酸塩 (IV)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0183】上記のような (B-3) イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられ

る。本発明に係る α -オレフィンランダム共重合体の製造方法では、上記周期表第3～6族の遷移金属アミド化合物 (A)、(B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物および (B-3) イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物 (B) とともに、必要に応じて後述するような、微粒子状担体 (C) を用いることもできる。

【0184】(C) 微粒子状担体

本発明で必要に応じて用いられる (C) 微粒子状担体は、無機または有機の化合物であって、粒径が10～300 μm 、好ましくは20～200 μm の顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機化合物としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む混合物、たとえば SiO_2 - MgO 、 SiO_2 - Al_2O_3 、 SiO_2 - TiO_2 、 SiO_2 - V_2O_5 、 SiO_2 - Cr_2O_3 、 SiO_2 - TiO_2 - MgO などを例示することができる。これらの中で SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

【0185】なお、上記無機酸化物には少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【0186】このような (C) 微粒子状担体は種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、比表面積が50～1000 m^2/g 、好ましくは100～700 m^2/g の範囲にあり、細孔容積が0.3～2.5 cm^3/g の範囲にあることが望ましい。該担体は、必要に応じて100～1000℃、好ましくは150～700℃で焼成して用いられる。

【0187】さらに、本発明に用いることのできる微粒子状担体 (C) としては、粒径が10～300 μm の範囲にある有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2～14の α -オレフィンを主成分として生成される (共) 重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

【0188】本発明において重合反応に供給される炭素数3以上の α -オレフィンとして具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デ

セン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数3ないし20、好ましくは炭素数3ないし10の α -オレフィンが挙げられる。これらの α -オレフィンは、少なくとも2種以上組み合わせて用いられる。 α -オレフィンのうち一種は、炭素数3ないし8の α -オレフィンであることが好ましい。好ましい α -オレフィンの組合せは、炭素数3ないし8の α -オレフィンと他の炭素数3ないし20 α -オレフィンとの組合せ、さらに好ましくは炭素数3ないし8の α -オレフィンと他の炭素数3ないし10 α -オレフィンとの組合せである。一層好ましい組合せとしては、プロピレンと炭素数4ないし8の α -オレフィンとの組合せ、ブテンと炭素数5ないし10の α -オレフィンとの組合せを挙げることができる。

【0189】また、本発明において、必要に応じて、他のオレフィン例えば、エチレン、1, 4-ヘキサジエン、5-エチリデンノルボルネンなどのジエン類、1, 5, 9-デカトリエンなどのトリエン類をマイナー成分として、スチレンなどの芳香族ビニル化合物を少量、例えば10モルパーセント以下、好ましくは5モルパーセント以下の割合で、共重合させることも可能である。

【0190】本発明に係る α -オレフィンランダム共重合体の製造方法では、上記のような触媒の存在下、少なくとも2種類の α -オレフィンを共重合させる。図1に、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒の調製工程を示す。

【0191】重合の際には、各触媒成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

(1) 成分(A)と、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の成分(B)（以下単に「成分(B)」という。）とを任意の順序で重合器に添加する方法。

(2) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。

(3) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(B)は、同一でも異なっている。

(4) 成分(A)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) 成分(A)と成分(B)とを微粒子状担体(C)に担持した触媒を重合器に添加する方法。

(6) 成分(A)と成分(B)とを微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(B)は、同一でも異なっている。

(7) 成分(B)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成

分、および成分(A)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(8) 成分(B)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、成分(A)、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(B)は、同一でも異なっている。

【0192】上記の微粒子状担体(C)に成分(A)および成分(B)が担持された固体触媒成分はオレフィンが予備重合されていてもよい。本発明では、共重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれにおいても実施できるが、好ましくは液相重合法が採用される。

【0193】共重合の際に用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、共重合に用いる α -オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0194】これらの不活性化炭化水素媒体のうちで脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素が好ましい。また、重合に用いる α -オレフィン自身を溶媒として用いることも好ましい。

【0195】液相重合における反応系内の成分(A)の濃度は、通常10⁻⁸~10⁻²モル/リットル、好ましくは10⁻⁷~10⁻³モル/リットルとなるような量で用いられる。

【0196】成分(B-1)は、成分(B-1)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(B-1)/M]が、通常0.01~5000、好ましくは0.05~2000となるような量で用いられる。成分(B-2)は、成分(B-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(B-2)/M]が、通常10~5000、好ましくは20~2000となるような量で用いられる。成分(B-3)は、成分(B-3)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(B-3)/M]が、通常1~10、好ましくは1~5となるような量で用いられる。

【0197】また、このような重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50~200℃、好ましくは0~170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧~100kg/cm²、好ましくは常圧~50kg/cm²の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0198】得られるオレフィン重合体の分子量は、重

合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。

【0199】本発明で得られる α -オレフィンランダム共重合体が2元の場合、例えば α -オレフィン(i)から誘導される構成単位(Ui)と、それ以外の α -オレフィン(ii)から誘導される構成単位(Uii)とのモル比[(Ui):(Uii)]は、99:1~1:99、好ましくは98:2~2:98であることが望ましい。また、本発明で得られる α -オレフィンランダム共重合体の135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.01dl/g以上であることが望ましい。

【0200】

【発明の効果】本発明に係る α -オレフィンランダム共重合体の製造方法によれば、高い重合活性で α -オレフィンランダム共重合体を得ることができる。また、得られた α -オレフィンランダム共重合体は、分子量分布が狭い。

【0201】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

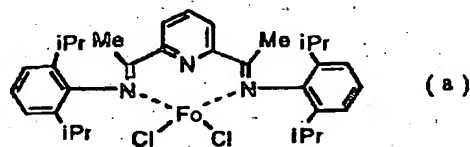
【0202】

【実施例1】十分に窒素置換した内容積200mlのガラス製オートクレーブにトルエン60ml、次いで1-ヘキセンを40ml装入し、プロピレンを10リットル/時間の量で流通させ、25℃で20分間保持させた。これに、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で1.25ミリモル、引き続き、下記式(a)で示される遷移金属イミン化合物(A-1)を0.005ミリモル加え重合を開始した。プロピレンガスを10リットル/時間の量で連続的に供給し、常

圧下、25℃で60分間、重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、ポリマー0.4gが得られた。

【0203】

【化49】

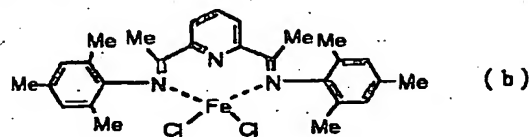


【0204】

【実施例2】実施例1の重合において、遷移金属イミン化合物(A-1)の代わりに下記式(b)で示される遷移金属イミン化合物(A-2)を0.005ミリモル用いたこと以外は実施例1と同様にしてプロピレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。その結果、ポリマー0.3gが得られた。

【0205】

【化50】



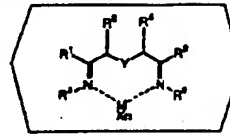
【0206】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒の調製工程を示す説明図である。

【図1】

(A) 遷移金属成分



M: 周期律表第8～11族の遷移金属
 $R^1 \sim R^2$: H、ハロゲン、炭化水素基など
 Y: 周期律表第15又は16族元素
 n: Mの価数
 X: H、ハロゲン、炭化水素基など

(B) 有機金属成分

有機金属化合物

有機アルミニウムオキシ化合物

遷移金属イミン化合物と反応して
イオン対を形成する化合物

α-オレフィン

(C) 第3成分

(微粒状担体)

フロントページの続き

(72)発明者 藤田 照典

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社

Fターム(参考) 4J028 AA01A AB00A AC45A AC46A

AC47A BA00A BA01B BA02B

BA03B BB00A BB00B BB01B

BB02B BC01A BC01B BC06A

BC06B BC12A BC12B BC13A

BC13B BC15A BC15B BC16A

BC16B BC17A BC17B BC19A

BC19B BC24A BC24B BC25A

BC25B BC27A BC27B BC28A

BC28B CA17A CA17B CA17C

CA25A CA25B CA25C CA27A

CA27B CA27C CA28A CA28B

CA28C CA29A CA29B CA29C

CB09A CB09B CB09C CB64A

CB64B CB64C CB65A CB65B

CB65C CB87A CB87B CB87C

CB95A CB95B CB95C EA01

EB02 EB04 EB05 EB07 EB08

EB09 EB10 EB16 EB18 EB21

EC01 EC02 FA02 FA03 FA04

FA07 FA09 GA04